

OCT 18 1929

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. V. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIOMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann

in Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 2. Oktober 1929

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

| | Seite |
|--|-------|
| OTTO RUFF und ERNST ASCHER-Breslau: Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. Mit einer Figur im Text. (20. Juli 1929.) | 193 |
| OTTO RUFF und FRITZ LAASS-Breslau: Die Konstanten des Chlorfluorids. I. Die Schmelztemperatur und der Dampfdruck des Chlorfluorids. Mit 2 Figuren im Text. (25. Juli 1929.) | 214 |
| RUDOLF RUER und KARL KREMERS-Aachen: Über die Bestimmung der Temperatur des Endes der Erstarrung bei Mischkristallreihen mit Hilfe von Erhitzungskurven. Mit einer Figur im Text. (7. August 1929.) | 223 |
| W. KRINGS und J. KEMPKENS-Aachen: Über die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen. Mit 3 Figuren im Text. (27. Juli 1929.) . . . | 225 |
| CARLOS DEL FRESNO und LUIS VALDÉS-Oviedo: Potentiometrische Titrationen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. I. Vanadium und Hydrosulfit. Mit 4 Figuren im Text. (16. Juli 1929.) | 251 |
| CARLOS DEL FRESNO und LUIS VALDÉS-Oviedo: Potentiometrische Titrationen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. II. Arsen, Antimon, Zinn und Thallium. Mit 2 Figuren im Text. (16. Juli 1929.) | 258 |
| W. EITEL und W. SKALIKS-Berlin-Dahlem: Über einige Doppelcarbonate der Alkalien und Erdalkalien. Mit 6 Figuren im Text. (18. Juli 1929.) | 263 |
| ROBERT SCHWARZ und WERNER KUNZER-Frankfurt a. M.: Über den Einfluß der stillen elektrischen Entladung auf Schwefelwasserstoff. Mit 2 Figuren im Text. (7. August 1929.) | 287 |
| ALFRED BENRATH-Aachen: Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. I. Mit 2 Figuren im Text. (24. Juli 1929.) | 296 |
| ERNST WILKE-DÖRFURT und OTTO SCHLIEPHAKE-Stuttgart: Über neue Antipyrin-Einlagerungsverbindungen von Metallperchloraten. (10. August 1929.) | 301 |
| RICHARD LORENZ† und FRIEDRICH ERBE-Frankfurt a. M.: Das Verteilungsgleichgewicht von Silber zwischen Blei und Aluminium, ein Beitrag zur Prüfung des Verteilungssatzes für kondensierte Systeme. Mit 12 Figuren im Text. (2. August 1929.) | 311 |
| W. HERZ und MIRIAM LEVI (London)-Breslau: Physikalisch-chemische Messungen an azeotropischen Gemischen. (30. Juli 1929.) | 340 |
| WILHELM BRÜLL-Göttingen: Über die Beziehungen verschiedener Hydrate eines Salzes zueinander. Mit 3 Figuren im Text. (26. Juli 1929.) . . . | 347 |

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- S. N. CHAKRAVARTY und K. C. SEN: Adsorption auf chemisch aktiven Oberflächen. (12. September 1929.)
A. und H. BENRATH: Das reziproke Salzpaar $MgSO_4-K_2(NO_3)_2$, I. (16. September 1929.)
W. HERZ: Beziehungen der Schmelzpunktsvolumen zu den Ionenradien bei Alkalihaloiden. (17. September 1929.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems.

Von OTTO RUFF und ERNST ASCHER.

Mit einer Figur im Text.

Die Ordnung der binären Metallfluoride in der VIII. Gruppe des periodischen Systems weist an verschiedenen Stellen Lücken auf. Die Lücken auszufüllen, ist das Ziel der folgenden Arbeit.

Beim Fe, Co, Ni lässt die Existenz von Oxyden höherer Wertigkeitsstufen, als sie die Chloride zeigen, die Möglichkeit einer Darstellung entsprechender Fluoride offen (vgl. Abschnitt I).

Beim Ru, Rh, Pd ist bisher nur die Darstellung des RuF_5 gelungen.¹⁾ Die Gewinnung von Rh- und Pd-Fluoriden aus Fluor und den Metallen hatte der Mangel an einem geeigneten Gefäßmaterial verhindert. Pt hatte sich dem Fluor gegenüber als weniger beständig erwiesen denn diese Metalle. Die Benutzung unserer Flußspatröhren versprach hier mehr Erfolg (vgl. Abschnitt II).

Bei den schweren Platinmetallen Os, Ir, Pt sind wenigstens die an Fluor gesättigten Verbindungen schon bekannt.²⁾

Abschnitt I. Fe, Co, Ni.

Ein neues Fluorid und zwar das wasserfreie CoF_3 wurde vom Co erhalten; die anderen binären Fluoride dieser Metalle wurden nur neu hergestellt und untersucht.

A. Das CoF_3 .

Die beständigen Verbindungen des Kobalts leiten sich vom CoO ab. Daneben bestehen noch Co_2O_3 , Co_3O_4 , $\text{CoO}_2 \cdot \text{aq}$ ³⁾ sowie die wasserhaltigen Salze $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾ Die letzten beiden Verbindungen werden durch anodische elektrolytische Oxydation der entsprechenden Salze des Co bei tiefer Temperatur

¹⁾ RUFF u. VIDIC, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 163.

²⁾ MOISSAN, Das Fluor (1910), S. 213ff.; RUFF u. TSCHIRCH, Ber. **46** (1913), 929; RUFF u. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 161.

³⁾ GMELIN-KRAUT, 7. Aufl. S. 215ff.

⁴⁾ BARBIERI u. CALCOLARI, Chem. Zbl. 1905, I, 1631.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

erhalten. Ihre Bildungsmöglichkeit erscheint bedingt durch die energieliefernden Zusatzreaktionen der Hydratation und Komplexbildung¹⁾; mit der im folgenden geschilderten Darstellung des wasserfreien CoF_3 wird der Beweis erbracht, daß das Kobalt auch ohne diese in binären Salzen in dreiwertiger Form auftreten kann.

Darstellung: Kobaltpulver reagiert mit Fluor erst gegen 500° unter schwachem Erglühen und bildet dann ein Gemisch von CoF_2 und CoF_3 . Die Reaktion eignet sich somit nicht zur Darstellung von reinem CoF_3 ; zudem läßt sie sich nur in Flußspatröhren²⁾ durchführen. Quarz- und Platinröhren werden vom Fluor schon oberhalb 400 bzw. 300° zerstört.

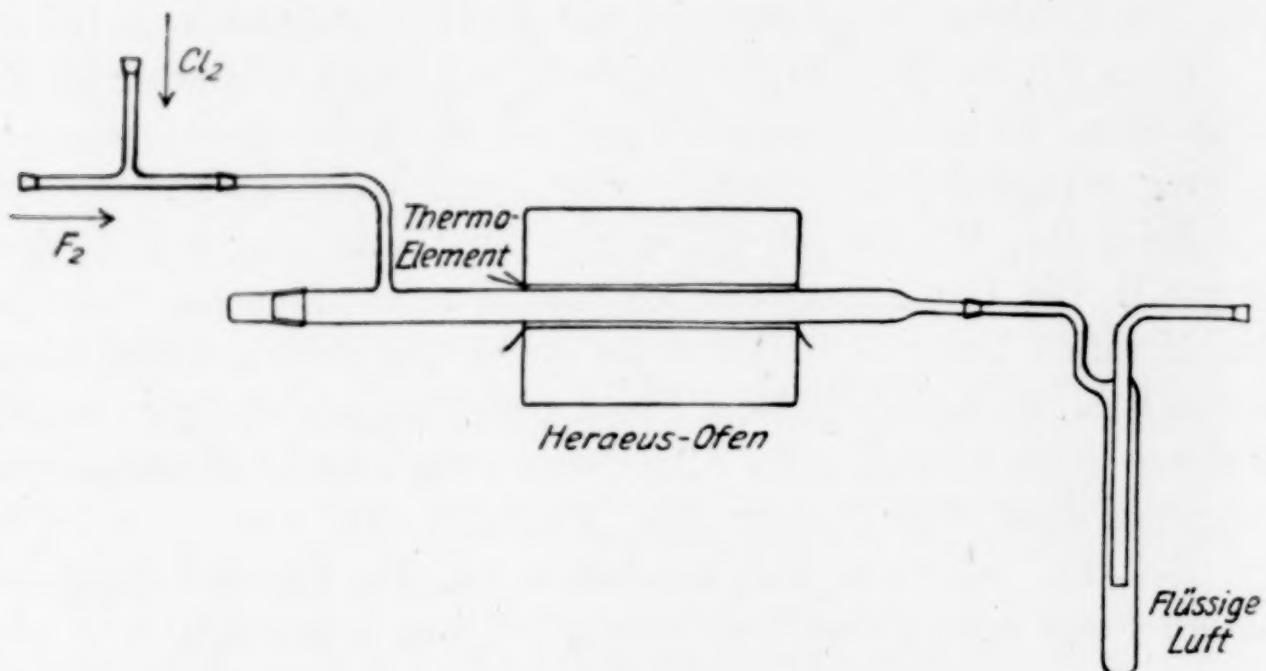


Fig. 1.

Reines CoF_3 erhält man, ausgehend von wasserfreiem CoCl_2 , welches sich mit Fluor bereits in der Kälte, schneller natürlich beim Erwärmen umsetzt. Die niedere Reaktionstemperatur ermöglicht die Benutzung von Quarzgefäßen, so daß leicht größere Mengen der Substanz hergestellt werden können.

Als Ausgangsmaterial benutzen wir das kristallwasserhaltige Salz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches zunächst durch Erhitzen im HCl-Strom auf etwa 200° entwässert³⁾ wird.

Das Reaktionsrohr zeigt Fig. 1.

¹⁾ BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 284; BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 275.

²⁾ RUFF u. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 166.

³⁾ Zur Bereitung der Analysensubstanz wurde Ni-freies Chloropentammin-kobaltichlorid verwendet, im HCl-Strom zersetzt, und das gebildete NH_4Cl wegsublimiert; vgl. auch BAXTER u. COFFIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **51** (1906), 172.

Es besteht aus Quarz. An einem Ende ist es mittels Schliff an ein zum Einleiten von Fluor und Chlor bestimmtes T-Stück aus Kupferrohr angeschlossen. Das Fluor wird in Kupfervorlagen durch KF und durch Ausfrieren, das Chlor durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Das andere Ende des Reaktionsrohres ist ebenfalls durch Schiffe mit einer Glasvorlage verbunden, die zur Kondensation des überschüssigen Fluors mittels flüssiger Luft benutzt wird. Durch einen seitlich angebrachten Schliff können Quarzschildchen eingeschoben werden.

Arbeitsweise: Die mit dem wasserfreien $CoCl_2$ beschickten Schildchen und die gesamte Apparatur werden durch Überleiten von Chlor bei $100-200^\circ$ von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit, bis das $CoCl_2$ eine reinblaue Farbe zeigt. Darauf wird der Chlorstrom abgestellt und trockenes Fluor bei etwa 150° über die Schildchen geleitet. Die Reaktion beginnt sofort und erfaßt gleichmäßig den ganzen Inhalt der Schildchen. Das Reaktionsprodukt besitzt eine hellbraune Farbe; Spuren von Wasserdampf veranlassen eine Dunkelfärbung.¹⁾ Nach Beendigung der Reaktion wird das Fluor aus dem Apparat durch trockenen Stickstoff verdrängt, das Reaktionsprodukt in trockene Wägeröhrchen mit eingeschliffenen Stopfen geschüttet und im Exsiccator aufbewahrt.

Analyse: Das Fluorid wird in einem Pt-Schildchen durch Überleiten von H_2 im Platinrohr bei etwa 600° in Metall und HF übergeführt. Der HF wird durch festes Na_2CO_3 , welches sich im hinteren Teile des Rohres befindet, und vorgelegte NaOH aufgefangen. Die Rückwage des Pt-Schildchens ergibt den Metallgehalt; die Abscheidung des F' als CaF_2 den Fluorgehalt²⁾:

| | | | | |
|-----------------------|--------|----|--------|----|
| Gefunden | 50,74% | Co | 49,05% | F |
| Berechnet für CoF_3 | 50,85% | Co | 49,15% | F. |

Eigenschaften: Das als feines Pulver dargestellte CoF_3 ist hellbraun, nimmt unter dem Einfluß von Feuchtigkeit aber rasch einen dunkleren Farbton an. Es genügt dafür schon die Wasserdampftension des entwässerten Chlorcalciums. Nur in sorgsam von ihrer Wasserhaut befreiten, zugeschmolzenen Glasmäppchen ist das Fluorid haltbar.

Kristallstruktur:³⁾ Die röntgenographische Aufnahme nach DEBYE-SCHERRER zeigt bei Anwendung einer Fe-Antikathode ein

¹⁾ Die Schiffe werden am besten nicht gefettet, um eine Reaktion des Chlors oder Fluors mit Fett zu vermeiden.

²⁾ O. RUFF, Die Chemie des Fluors 1920, S. 88ff.

³⁾ Die röntgenographischen Untersuchungen der neuen Fluoride wurden gemeinsam mit Herrn Dr. EBERT ausgeführt, dem Leiter des Röntgenlaboratoriums des anorg.-chem. Instituts der hiesigen Technischen Hochschule. Eine ausführliche Veröffentlichung von Herrn Dr. EBERT über die Kristallstruktur einiger Fluoride usw. folgt demnächst.

Interferenzbild, dessen Auswertung die Zugehörigkeit des CoF_3 zum hexagonalen Kristallsystem ergibt. Im einzelnen wurden gefunden:

$$a = 7,64 \text{ \AA}, \quad c = 3,66 \text{ \AA}, \quad V = 185 \text{ \AA}^3.$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$, die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 4,14$.

Dichte: Die Dichte des Salzes unter trockenem CCl_4 ist $d = 3,88$.

Flüchtigkeit: Im Flüßspatofen unter Durchleiten von Fluor erhitzt, verflüchtigt sich das Fluorid bei etwa $600\text{--}700^\circ$, zerfällt aber längst vorher weitgehend in CoF_2 und F_2 . Erhitzt man das CoF_3 in einem Rohr aus schworschmelzbarem Glase im CO_2 -Strom, so färbt es sich bereits bei etwa $250\text{--}300^\circ$ deutlich rosa; bei 350° besteht es nur noch aus praktisch reinem CoF_2 .

Das chemische Verhalten des CoF_3 anderen Stoffen gegenüber wurde meist nur qualitativ in Reagensgläschen oder Röhrchen aus Glas oder Quarzglas untersucht, indem diese Stoffe zusammen mit CoF_3 mehr oder weniger stark erwärmt wurden. Das Ergebnis der Versuche findet sich in den Tabellen 2—4 übersichtlich zusammengestellt.

B. Die übrigen Fluoride des Fe, Co, Ni.

Es sind bekannt: FeF_3 , FeF_2 , CoF_3 , CoF_2 , NiF_2 .

Die höchste Oxydationsstufe der 3 Elemente in Sauerstoffverbindungen beträgt beim Fe sechs (Ferrate), beim Co vier (CoO_2), beim Ni vier (NiO_2). Alle diese Verbindungen sind höchst unbeständig, zum Teil ist ihre Existenz nicht einmal sicher bewiesen. Es ist uns nicht gelungen, diesen Oxyden entsprechende Fluoride zu gewinnen.

Die Fluorierung des Eisens und der wasserfreien Eisenchloride führt zu festem FeF_3 und FeF_2 evtl. auch zu Oxyfluoriden.¹⁾ Ein flüchtiges Fluorid tritt nicht auf. Der Inhalt des Schiffchens ist in Salzsäure schwer ohne eine Entwicklung von Cl_2 löslich; ein höheres Fluorid als das FeF_3 würde sich durch Chloorentwicklung bemerkbar gemacht haben.

Die Fluorierung von Nickel oder NiCl_2 führt immer zum NiF_2 . Untersucht wurde auch die Reaktion von NiJ_2 mit F_2 , da das Jodid infolge des größeren Atomvolumens von J ein weiteres Kristallgitter besitzt und daher leichter Fluor einlagern könnte. Die Umsetzung findet bereits bei Zimmertemperatur statt, liefert aber nur JF_5 und NiF_2 .²⁾

¹⁾ Deren Sauerstoff stammt aus dem Glas.

²⁾ Selbst die anodische Oxydation einer flüssigen NiF_2 -Lösung führte zu keiner neuen Verbindung. BARBIERI u. CALCOLARI, I. c.

Tabelle 1.

| | FeF_2 | CoF_2 | NiF_2 | FeF_3 | CoF_3 |
|--|--|---|--|--|---|
| Aussehen | weiß | rosenrot | gelbl.-grün ¹⁾ | grünlich | hellbraun |
| Kristallstruktur ²⁾ | tetragonal, Rutiltypus | tetragonal, Rutiltypus | tetragonal, Rutiltypus | hexagonal | hexagonal |
| Röntgendichte ³⁾ | 3,95 | 4,55 | 4,79 | 3,81 ³⁾ | 4,14 |
| Pyknometer-Dichte ⁴⁾ | 4,09 (in Benzin) | 4,43 (in aq) | 4,63 (in aq) | 3,52 (in CCl_4) | 3,88 (in CCl_4) |
| Differenz der Dichten Sm., Kp. ⁵⁾ | - 3,3% Sm. b. hoher Temp., Kp. etwa 1100° | + 2,4% Sm. b. hoher Temp., Kp. etwa 1100 bis 1200° | + 3,2% sublimiert i. HF-Strom > 1000° | + 8,2% sublimiert i. HF-Strom > 1000° | + 6,4% zerfällt b. Erhitzen (s. i. Text) |
| Bildungswärmen d. hydratischen Fluoride ⁶⁾ | 177,2 Cal | 172,8 Cal | 171,4 Cal | 243,1 Cal | - |
| Bildungswärmen der wasserfreien Fluoride ⁷⁾ | 154,2 Cal | 160,7 Cal | 157,5 Cal | 233,25 Cal | etwa 240 Cal ⁸⁾ |

¹⁾ Das durch Reaktion von Fluor mit trockenem NiCl_2 erhaltene NiF_2 besitzt eine helle bräunliche Farbe; grünliche Kristalle entstehen anscheinend bei Anwesenheit von Spuren H_2O oder HF.

²⁾ Berechnet aus den Werten der Gitterkonstanten nach GLOCKER: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen 1927, S. 262.

³⁾ FeF_3 gehört ebenso wie CoF_3 zum hexagonalen Kristallsystem. Eine röntgenographische Aufnahme ergab bei Anwendung einer Fe-Antikathode folgende Werte der Konstanten:

$$a = 7,78 \text{ \AA}; \quad c = 3,73 \text{ \AA}; \quad v = 195 \text{ \AA}^3. \quad n = 4; \quad d = 3,81.$$

⁴⁾ Die Werte für die Difluoride stammen von POULENC (l. c.); die Dichte von FeF_3 wurde neu bestimmt, da der von POULENC gefundene Wert von 3,18 im Hinblick auf die Röntgendichte zu niedrig erschien.

⁵⁾ POULENC, l. c.

⁶⁾ Berechnet durch Kombination mehrerer Reaktionen nach dem HESS'schen Wärmesatz von v. WARTENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 313, 326.

⁷⁾ Berechnet aus den Reduktionsgleichgewichten der Metallfluoride von JELLINEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 281.

⁸⁾ Die Wärmetönung bei der Umwandlung von FeF_2 in FeF_3 beträgt etwa die Hälfte der Wärmetönung, die bei der Umwandlung von Fe in FeF_2 erhalten wurde. Ähnliche Werte fand JELLINEK für die Umwandlung von CrF_2 , so daß also näherungsweise die Bindung eines jeden Fluoratoms die gleiche Wärmetönung, nämlich etwa 78 Cal. veranlaßt. Schätzt man entsprechend auch die Bildungswärme des CoF_3 , so findet man etwa 240 Cal.

Tabelle
Verhalten gegen Flüssig.

| | FeF_2 | CoF_2 |
|---|---|---|
| Alkohol | Unlöslich (in wäßrigem Alkohol leicht Oxydation) (P.) | Unlöslich (P.) |
| Äther | Unlöslich (in wäßrigem Äther leicht Oxydation) (P.) | Unlöslich (P.) |
| Benzol | Unlöslich (P.) | Unlöslich (P.) |
| Wasser | Wenig löslich. An der Luft oxydiert sich d. Lösg. leicht zu Fe(OH)_3 (P.) | Etwas mehr löslich als NiF_3 (P.) |
| HCl konz. | Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.) | In d. Kälte wenig löslich; i. d. Hitze zieml. leicht löslich (P.) |
| H_2SO_4 konz. | In d. Hitze Bildg. v. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (P.) | Langsamer Angriff i. d. Kälte, schnellerer in der Hitze (P.) |
| HNO_3 konz. | In d. Kälte Reaktion unter Entw. v. braunen Dämpfen, Übergang i. d. Fe(III)-Form. (Untershd. v. FeF_3 !?) (P.) | Langsamer Angriff in der Kälte, schnellerer in der Hitze (P.) |
| CH_3COOH 12% | Auch beim Kochen nur schwer angegriffen | Langsamer Angriff in der Kälte, i. d. Hitze ziemlich leicht löslich. |
| HF 40% | Beim Eindampfen Bildg. v. weißem Hydrat, aus dessen Lsg. in heißem aq Fe(OH)_3 ausfällt | Beim Eindampfen Bildg. v. rosafarb. Hydrat, das in aq leicht löslich ist |
| NaOH 33% | Beim Kochen farblose Lsg., die F' enthält, und schwarz. Bodenkörp., der sich in HCl auflöst | Beim Kochen blaue Lsg., die F' enthält, u. roter Bodenkörper, der sich in HCl auflöst |
| Schmelze mit Na_2CO_3 . . . | Zersetzung. zu Fe_2O_3 u. NaF (P.) | Zersetzung. zu O_3O_4 (?) u. NaF (P.) |

Tabelle
Verhalten

| | FeF_2 | CoF_2 |
|--------------------|--|--|
| Br-Dampf | Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert | Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert |
| J | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |
| S | Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S | Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S |

2.
Reaktionen und Schmelzen.

| NiF ₂ | FeF ₃ | CoF ₃ |
|--|---|--|
| Unlöslich (P.) | Unlöslich (P.) | Unlöslich |
| Unlöslich (P.) | Unlöslich | Unlöslich |
| Unlöslich (P.) | Unlöslich | Unlöslich |
| Fast unlösl. (etwa 1/5000) (P.) | Schwer löslich; i. d. Siedehitze Hydrolyse, Ausfall v. Fe(OH) ₃ (P.) | O ₂ -Entw., schwarzer Nied., rötliche Lsg.; dazu HCl: lebhafte Cl ₂ -Entw. |
| Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | Schon in der Kälte lebhafte Cl ₂ -Entw., in d. Lsg. CoCl ₂ |
| Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | Beim Erhitzen Entw. v. HF u. O ₂ , der rötliche Rückstand (CoSO ₄) ist in aq löslich |
| Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | Auch beim Kochen schwer angegriffen (P.) | In der Kälte dunkelgrüne Färbung, beim Anwärmen O ₂ -Entw. u. rote Lsg. v. Co(NO ₃) ₂ |
| Auch beim Kochen schwer angegriffen | Auch beim Kochen schwer angegriffen | In der Kälte bräunliche Lsg., beim Anwärmen Entw. v. O ₂ , schwarzer Niederschlag |
| Beim Eindampfen Bildg. v. grünl. Hydrat, das in aq. lös. ist | Beim Eindampfen Bildg. v. grünl. Hydrat, das durch heiß. aq. unter Hydrolyse zersetzt wird | O ₂ -Entw., rötl. Lsg., grün. Bodenkörper, der sich mit aq wie CoF ₃ verhält: ?Co ₂ F ₆ · 7 H ₂ O |
| Beim Kochen grüne Lsg., die F' enthält, u. grüner Bodenkörper, der sich in HCl auflöst | Beim Kochen farbl. Lsg., die F' enthält, u. brauner Bodenkörper Fe(OH) ₃ , der sich in HCl auflöst | Lebhafte O ₂ -Entw. schon in der Kälte, schwarzer Nied., der mit HCl Cl ₂ entwickelt |
| Zersetzung zu NiO u. NaF (P.) | Zersetzung zu Fe ₂ O ₃ u. NaF (P.) | Zersetzung zu Co ₃ O ₄ u. NaF |

3.
gegen Elemente.

| NiF ₂ | FeF ₃ | CoF ₃ |
|--|--|--|
| Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert | Keine sichtbare Reaktion; Rückstand bräunlich | Oberhalb 100° Reaktion, grünes, bromhaltiges, unbeständiges Zwischenprod.; Endprodukt CoF ₂ |
| Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion | Reagiert beim Erwärmen unter Flammenbild.; Rückstand CoF ₂ |
| Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H ₂ S | Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H ₂ S | Verpufft schon bei schwachem Erwärmen unter Bild. von SF ₄ ; Rückstand CoF ₂ ¹⁾ |

¹⁾ FISCHER u. JAENCKNER, Z. angew. Chem. 42 (1929), 42.

Tabelle 3

| | FeF_2 | CoF_2 |
|-----------------------|--|---|
| P (rot) | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |
| As | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |
| C | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |
| Si (krist.) | Reagiert beim Erhitzen unter Eglühen | Reagiert beim Erhitzen unter Eglühen |
| Na | Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung | Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung |
| Mg | Reagiert explosionsartig b. starkem Erhitzen | Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen |
| Al | Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme | Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme |
| Zn | Reagiert nur bei starkem Erhitzen | Reagiert beim Erhitzen unt. Eglühen |
| Cu | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |
| Fe | Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion |

Tabelle
Verhalten

| | FeF_2 | CoF_2 |
|---------------------------------------|---|--|
| Luft | Beim Erhitzen Umwandlung in Fe_2O_3 (P.) | Beim Erhitzen langsame Umwandlung i. Kobaltoxyd (P.) |
| H_2 | Reduktion bei dunkler Rotglut (P.) | Beginnende Reduktion bei dunkler Rotglut, schneller $> 600^\circ$ (P.) |
| H_2O -Dampf | Bei Rotglut Zersetzung zu Fe_2O_3 (P.) | Bei dunkler Rotglut Umsetzung zu Kobaltoxyd und HF (P.) |
| HCl-Gas | Bei Rotglut Bildg. v. FeCl_2 (bei gew. Temp. $\text{FeCl}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}_2$) (P.) | Bei dunkler Rotglut Bildg. von CoCl_2 (bei gew. Temp. $\text{CoCl}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{CoF}_2$) (P.) |
| HF-Gas | Bei 1100° Bildg. v. krist. FeF_2 (P.) | Bei hoher Temp. schmilzt CoF_2 , beim Erkalten durchscheinende rote Krist. (P.) |
| NH_3 | Bei dunkler Rotglut langsame Zersetzung | Bei starkem Erhitzen Zersetzung zu met. Co |

(Fortsetzung).

| NiF_2 | FeF_3 | CoF_3 |
|--|---|--|
| Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion | Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen; Rückstand CoF_2 |
| Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion | Verbrennt beim Erwärmen; Rückstand CoF_2 |
| Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion | Verbrennt beim Erwärmen; Rückstand CoF_2 |
| Reagiert bei starkem Erhitzen unter Erglühen | Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen | Verbrennt beim Erwärmen mit starker Lichtentfaltung.; Rückstand CoF_2 |
| Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung | Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung | Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung |
| Reagiert explosionsartig b. starkem Erhitzen | Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen | Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen |
| Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme | Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme | Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme |
| Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen | Reagiert nur bei sehr starkem Erhitzen unter Erglühen | Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen |
| Keine sichtbare Reaktion | Keine sichtbare Reaktion | Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen |
| Keine sichtbare Reaktion | Reagiert erst bei starkem Erhitzen unter Erglühen, Produkt FeF_2 | Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen $\text{CoF}_3 + \text{Co}$: Reagiert unter Bildung von CoF_2 |

4.

gegen Gase.

| NiF_2 | FeF_3 | CoF_3 |
|--|---|---|
| Beim Erhitzen Umwandlung in Nickeloxyd (P.) | Beim Erhitzen Umwandlung in Fe_2O_3 (P.) | Bei 250—300° Rosafärbg., Bildg. von CoF_2 od. bas. Fluorid; bei 450—500° Umwandlg. in schwarzes Oxyd (Co_3O_4) |
| Reduktion bei dunkler Rotglut (P.) | Bei 400° Reduktion zu FeF_2 , bei dunkler Rotglut zu Fe (P.) | Bei 200—300° Reduktion zu CoF_2 ; vollständige Reduktion zu Co bei Rotglut |
| Zersetzung zu schwarzem Nickeloxyd u. HF; bei höh. Temp. bildet sich krist. grünes Oxyd (P.) | Bei Rotglut Zersetzung zu Fe_2O_3 (P.) | Schon an feuchter Luft schnelle Dunkelfärbung; Vgl. Verh. gegen fl. H_2O |
| Bei 500—600° Bildung von NiCl_2 (bei gewöhnl. Temp. $\text{NiCl}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{NiF}_2$) (P.) | Bei Rotglut Bildung von FeCl_3 (bei gewöhnl. Temp. $\text{FeCl}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}_3$) (P.) | Bei starkem Erhitzen Bildung von CoCl_2 |
| Bei 1200—1300° Bildung v. krist. NiF_2 (P.) | Bei 1000° Bildung v. krist. FeF_3 (P.) | — |
| Bei starkem Erhitzen Zers. zu met. Ni | Bei stark. Erhitz. schwache Reaktion, Bildung v. NH_4F , Rückstand FeF_2 | Verpufft unterhalb 100°; Rückstand CoF_2 , weißes Sublimat (NH_4F). Bei stärkerem Erhitzen vgl. CoF_2 |

Tabelle 4

| | FeF_2 | CoF_2 |
|--------------------------------|--|---|
| H_2S | Bei Rotglut Bildg. v. FeS (P.) | Bei dunkler Rotglut Bildg. von CoS (P.) |
| SO_2 | Bei Rotglut Dunkelfärbung | Bei Rotglut Dunkelfärbung |

Darstellung: Die bisher, vor allem von POULENC¹⁾ gebrauchten Verfahren der Darstellung sind die folgenden:

1. Zusammenschmelzem der Chloride mit NH_4F und thermische Zersetzung der entstehenden Doppelsalze im HF-Strom (FeF_3 , CoF_2 , NiF_2);

2. Einwirkung von gasförmigem HF auf die anhydrischen Chloride; Reaktion bereits in der Kälte (FeF_3 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2);

3. Einwirkung von gasförmigem HF auf die Metalle, Oxyde oder hydratischen Fluoride in der Hitze; die Produkte sind häufig mit Oxyfluoriden verunreinigt.

Wir haben nach folgenden Verfahren gearbeitet:

4. Einwirkung von Fluor auf die Metalle oder wasserfreien Chloride (FeF_3 , CoF_3 , NiF_2);

5. Reduktion der höheren Fluoride bei mittleren Temperaturen mit Wasserstoff (FeF_2 , CoF_2).

Zu den Verfahren unter 4. und 5. sind einige Erläuterungen notwendig. Die Reaktion der Metalle mit Fluor wird — abgesehen vom Fe, das bereits bei Zimmertemperatur unter Funkeinsprühen im Fluorstrom verbrennt — erst bei dunkler Rotglut lebhaft; bis dahin bleibt sie an der Oberfläche stehen. Es müssen der hohen Temperatur wegen Flußspatröhrchen verwendet werden. Die wasserfreien Chloride setzen sich mit Fluor schon bei niederen Temperaturen um. Trotzdem ist beim FeCl_2 die Wärmetönung der Reaktion noch zu groß, als daß man Quarzröhren verwenden könnte; dafür liefert die Fluorierung von sublimiertem FeCl_3 bei 200—300° fast reines FeF_3 .

NiF_2 wird aus NiCl_2 ebenso wie CoF_3 aus CoCl_2 am besten bei etwa 150° bereitet. Aus FeF_3 und CoF_3 erhält man FeF_2 und CoF_2 durch vorsichtige Reduktion mit Wasserstoff, und zwar FeF_2 bei

¹⁾ POULENC, Compt. rend. 114 (1892), 1426; 115 (1892), 941; Ann. chim. phys. [7] 2 (1894), 41ff.

(Fortsetzung).

| NiF_2 | FeF_3 | CoF_3 |
|--|--|---|
| Bei Rotglut Bildg. v. gelb. Nickelsulfid (P.) | Bei Rotglut Bildung von Eisensulfid (P.) | Schon bei gew. Temp. Umwandlg. in CoF_2 unter starker Wärmeentw. u. weiterer Umsetzung zu CoS , vollständig beim Erhitzen |
| Bei Rotglut Dunkelfärbung | Bei dunkler Rotglut langsame Reduktion zu FeF_2 | Bei etwa 200° Bildung von CoF_2 ; bei Rotglut vgl. CoF_2 |

etwa 400° und CoF_2 bei etwa $200-300^\circ$. Zur Herstellung von CoF_2 können auch andere Reduktionsmittel benutzt werden (vgl. die Tabellen).

Physikalische Eigenschaften: Eine den Vergleich erleichternde Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften gibt die vorhergehende Tabelle 1.

Das chemische Verhalten der fünf Fluoride gegenüber den verschiedensten Reagenzien ist in den Tabellen 2—4 zusammengestellt. Die darin mit (P.) bezeichneten Versuche sind bereits von POULENC¹⁾ ausgeführt worden.

Ergänzung: Die Reaktion des CoF_3 mit Wasser und Laugen.

Mit Wasser setzt schon in der Kälte eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein²⁾; es entsteht eine rötliche Lösung von saurer Reaktion und ein schwarzer Niederschlag; beim Erhitzen wird noch etwas mehr Gas entwickelt. Der schwarze Niederschlag löst sich in HCl unter Cl_2 -Entwicklung, enthält also das Co in höher als 2wertigem Zustande. Das CoF_3 unterliegt einer Hydrolyse, die zur Bildung eines leicht zersetzbaren Oxyhydrats führt, dessen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt von den Versuchsbedingungen wie Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration usw. abhängt, entsprechend den Gleichungen:

1. $\text{CoF}_3 + 3\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{HF}$,
2. $\text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow$ Zwischenoxyd von $(\text{CoO} \text{ u. } \text{Co}_2\text{O}_3) \cdot \text{aq} + \text{O}_2$,
3. $(\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3) \cdot \text{aq} + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots$

Mit NaOH bildet sich $\text{Co}(\text{OH})_3$, das sich sofort nach Gleichung (2) und (3) weiter zersetzt.

¹⁾ POULENC, l. c.

²⁾ Auch $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Co}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden durch Wasser hydrolysiert und unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Abschnitt II. Rh, Pd.

A. Fluoride des Rhodiums: Die beständigsten Verbindungen des Rhodiums leiten sich von dem Rh^{+++} -Ion ab. Daneben werden in der Literatur Sauerstoffverbindungen des 4wertigen Rhodiums beschrieben, RhO_2 und Rh(OH)_4 . Ein eindeutiger Nachweis dieser Verbindungen, z. B. durch röntgenographische Untersuchungen hat sich aber noch nicht durchführen lassen.¹⁾

Das RhF_3 .

Rhodium erglüht im Fluorstrom bei dunkler Rotglut unter Bildung einer roten, festen Substanz und geringer Mengen eines flüchtigen Produktes. Die Verwendung von RhCl_3 gestattet eine geringe Herabsetzung der Reaktionstemperatur; trotzdem ist sie noch so hoch, daß sie die Verwendung eines Flußspatofens notwendig macht.

Darstellung: Das Metall wird bei dunkler Rotglut mit Chlor zunächst in braunrotes RhCl_3 verwandelt, dieses fein gepulvert und dann fluoriert.

Die Herstellung der Flußspatöfen erfolgt in der üblichen Weise. Die Anordnung der Apparatur geschieht nach Fig. 1; an die Stelle des Quarzrohres und des Heraeusofens aber tritt der Flußspatofen, der durch Schlitte mit der übrigen Apparatur verbunden wird. Die Substanz wird in Flußspatschiffchen durch den seitlichen Ansatz in das Rohr eingefügt.

Sorgfältigster Ausschluß von Feuchtigkeit ist wie bei der Darstellung von CoF_3 Bedingung. Das Fluor wird daher erst nach gründlichem Austrocknen des ganzen Apparates in einem indifferenten Gasstrom oder im Chlorstrom über die Schiffchen mit der Substanz geleitet. Die Reaktion setzt bei etwa 400—500° ein; um jedoch ein vollkommen durchfluoriertes Präparat zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur auf 500—600° zu erhöhen. Nach dem Erkalten wird das Fluor durch trockenen Stickstoff verdrängt. Das Reaktionsprodukt RhF_3 läßt sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln handhaben, da es nicht hygroskopisch ist.

Die bei der Fluorierung von RhCl_3 häufig auftretenden Funken und kleinen Explosionen bildeten den Ausgangspunkt für die Entdeckung des ClF .²⁾

¹⁾ Z. B. LUNDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 348.

²⁾ O. RUFF u. E. ASCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 258.

Die Analyse geschieht ähnlich wie beim CoF_3 durch Reduktion des RhF_3 mit H_2 bei dunkler Rotglut¹⁾ im Platinrohr²⁾:

| | | | | |
|--------------------------------|-------|----|-------|----|
| Gefunden: | 66,3% | Rh | 33,6% | F. |
| Berechnet für RhF_3 : | 64,3% | Rh | 35,7% | F. |

Das Reaktionsprodukt enthält stets noch einen kleinen Prozentsatz an Rhodium, das in den einzelnen Teilchen durch eine Fluoridhülle vor der Einwirkung des Fluors geschützt wird. Die Gewinnung eines vollkommen reinen RhF_3 dürfte nur bei Verwendung eines noch feiner verteilten Rhodiumpulvers möglich sein.

Physikalische Eigenschaften: Das so dargestellte RhF_3 ist ein rotes, feinkristallines Pulver, nicht hygroskopisch und im trockenen Zustand unbegrenzt haltbar.

RhF_3 kristallisiert im rhombischen System. Als Konstanten wurden gefunden³⁾:

$$\begin{aligned}a &= 7,19 \text{ \AA}; \quad b = 5,30 \text{ \AA}; \quad c = 4,87 \text{ \AA}; \\a:b:c &= 1,355 : 1 : 0,916.\end{aligned}$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$; die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 5,67$.

Die Dichte ist $d = 5,38$; sie wurde wiederum pyknometrisch unter CCl_4 bestimmt.

Die Differenz zu dem röntgenographisch ermittelten Wert beträgt $\Delta = +5,2\%$.

Flüchtigkeit: Im Flußspatofen unter Durchleiten von Fluor erhitzt, verflüchtigt sich RhF_3 oberhalb von 600° in erheblichem Umfange; dabei entsteht ein höheres Fluorid (s. u.).

Das chemische Verhalten: Kennzeichnend für das RhF_3 ist seine außerordentliche Beständigkeit gegen Wasser, Säuren und Basen. Im übrigen schließt es sich den Fluoriden der Eisengruppe an. Es ist reaktionsträger als das CoF_3 , da das Rh^{++} die stabilste Wertigkeitsstufe ist, und reagiert leichter (d. h. bei tieferen Temperaturen) als z. B. das FeF_3 , als eine Edelmetallverbindung.

Aufgeschlossen wird das RhF_3 am besten durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung. Es wird schon beim Kochen mit konz. NaOH auf Zusatz von Alkohol zu fein verteiltem Rhodium reduziert, das in Königswasser löslich ist. Schneller noch

¹⁾ Wie spätere Versuche zeigten, findet die Reduktion bereits bei etwa 70° statt (s. u.).

²⁾ Um Adsorption von H_2 zu vermeiden, wird das reduzierte Rh im CO_2 -Strom erkalten gelassen.

³⁾ Vgl. Anmerkung 3, Seite 195.

wirken stärkere Reduktionsmittel, wie Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung.

Eine Übersicht über die Reaktionen des RhF_3 im Vergleich zu denen des PdF_3 geben die Tabellen 5—7 (s. u.).

RhF₄ oder RhF₅.

Bei der Fluorierung von Rhodium wurde stets eine geringe Menge eines rotbraunen Sublimats erhalten, das sehr wasserempfindlich war. Zur näheren Untersuchung dieser Substanz wurde an das Ende des Flußspatrohres ein Quarzrohr angesetzt (bei gleichmäßiger Wandstärke des Flußspatrohres einfach durch Aufschleifen, sonst durch Ankitten mit Asbest und Wasserglas). An das Quarzrohr schloß sich ein U-Rohr aus Quarz und eine Gasfalle aus Glas. In dem Quarzrohr lag ein beiderseits offenes Quarzröhrchen, das die gleiche Wandstärke besaß wie das Flußspatrohr und sich an dieses eng anlehnte. Beim Erhitzen des Rh im Fluorstrom traten oberhalb 400° die ersten rötlichbraunen Beschläge im Quarzröhrchen auf; bei mehrstündiger Fortführung der Fluorierung bei 400—600° und einer Stromstärke von 6—10 Amp. am Fluorapparat gelang es bei mehreren Versuchen, in dem Quarzröhrchen je etwa 50—100 mg der rötlichbraunen Substanz zu gewinnen. Auch in dem daran sich anschließenden, auf etwa —50° gekühlten U-Rohr und merkwürdigweise selbst noch in der weiteren durch flüssige Luft gekühlten Vorlage waren geringe Mengen einer ähnlichen Substanz kondensiert. Die Kondensate bildeten mit Wasser blauviolette Lösungen, wurden durch Salzsäure unter Chloorentwicklung zersetzt und enthielten Rh und F. Das Quarzröhrchen mit seinem rotbraunen Inhalt wurde gewogen und dann in einem Platinkolben entweder mit Wasser behandelt, wobei die erwähnte blauviolette Lösung entstand, oder mit Natronlauge, wobei die Lösung eine grüne Farbe annahm. Die Lösung war stets durch kieselsäurehaltige¹⁾ gefärbte Flocken getrübt. Das Rhodium wurde durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung als Rh²⁾, das Fluor nach Entfernung der SiO_2 als CaF_2 bestimmt. Die gefundenen Werte erwiesen sich als schwankend und abhängig von den Versuchsbedingungen. Die geringe Ausbeute an der zu untersuchenden Substanz; ihre große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit; ihre Verunreinigung durch Kieselsäure; die

¹⁾ Die Kieselsäure stammte aus dem Quarzrohr.

²⁾ GUTBIER, Ber. 42 (1909), 1437.

Unsicherheit des Analysenverfahrens¹⁾ und nicht zuletzt die Empfindlichkeit der Flußspatröhren gegen die hohen Versuchstemperaturen sowie ihre Eigenschaft, an den kälteren Stellen Rhodiumfluorid aufzusaugen, waren die wesentlichsten Ursachen für das Schwanken der Werte. Mit Sicherheit kann deshalb nur so viel gesagt werden, daß sich beim Erhitzen von Rh, RhCl₃ oder RhF₃ im Fluorstrom auf etwa 500° ein höheres Fluorid bildet, entweder der Formel RhF₅ (entsprechend dem RuF₅) oder RhF₄ (entsprechend den Sauerstoffverbindungen des 4wertigen Rhodiums). Das Flußspatrohr läßt sich kaum durch Rohre aus anderen Stoffen ersetzen. Platin reagiert mit Fluor schon weit unterhalb 400° und Kupfer, das sich bei tieferen Temperaturen gegen Fluor durch eine Fluoridschicht schützt, veranlaßt bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen zum Teil eine Reduktion des flüchtigen Rhodiumfluorids.

B. Fluoride des Palladiums: Die beständigsten Verbindungen des Palladiums leiten sich von dem Pd^{II} ab. Verbindungen des Pd^{III} sind bei tieferen Temperaturen erhalten worden, so das Pd₂O₃·aq durch anodische Oxydation einer salpetersauren Pd(NO₃)₂-Lösung bei -8°. Das Pd₂O₃·aq ist ohne Änderung der Wertigkeitsstufe in HCl löslich und liefert Komplexe der Form Me₂(PdCl₅). Auch das Pd^{IV} ist, wie z. B. im H₂PdCl₆, nur in komplexen Verbindungen bekannt. Alle Pd^{III}- und Pd^{IV}-Komplexe werden durch Wasser schon bei Zimmertemperatur zersetzt.²⁾ Um so interessanter ist es, daß bei der Fluorierung von Pd oder PdCl₂ für gewöhnlich das PdF₃ entsteht, während PdF₂ nur einen geringen Existenzbereich zu besitzen scheint.

Das PdF₃.

Darstellung: Palladium wird von Fluor erst bei etwa 500° angegriffen. Verwendet man jedoch PdCl₂ zur Fluorierung, so entsteht schon bei 200—250° in glatter Reaktion das PdF₃. Die Benutzung von Flußspatröhren ist dann also nicht nötig. Die Darstellung läßt sich in dem Quarzapparat der Fig. 1 durchführen. Daß dabei jede Spur Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muß, braucht wohl kaum mehr besonders betont zu werden.

¹⁾ Das reduzierte Rh enthielt stets SiO₂ bzw. Na₂SiF₆, mußte also vor der endgültigen Wägung mit Na₂CO₃ geschmolzen, darauf mit Wasser ausgelaugt und schließlich im H₂-Strom geglüht werden; auch dann enthielt es noch Einschlüsse, die durch HCl herausgelöst wurden.

²⁾ WÖHLER u. MARTIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 57 (1908), 398.

Palladium in Pulverform wird in dem Quarzrohr der Fig. 1 bei dunkler Rotglut chloriert; das Rohchlorid wird gepulvert und zur Entfernung der letzten Spuren von metallischem Palladium nochmals mit Chlor behandelt. Nun wird das Chlor von Fluor verdrängt und das Chlorid in den Schiffchen auf 200—250° erwärmt. Unter der Wirkung des F entsteht sofort schwarzes PdF_3 (bisweilen beobachtet man möglicherweise als Folge lokaler Überhitzung die Bildung brauner Krusten von PdF_2). Nach dem Abkühlen des Ofens wird die Fluor- durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt, die Schiffchen werden herausgenommen und in getrockneten Röhrchen im Exsiccator aufbewahrt.

Die Analyse geschieht wiederum durch Reduktion des Fluorids mit Wasserstoff in einem Pt-Rohr. Die Reduktion verläuft bereits bei Zimmertemperatur äußerst heftig unter Feuererscheinung. Um Verluste zu vermeiden, verdrängt man zunächst die Luft durch Kohlensäure oder Stickstoff aus dem Pt-Rohr und verwendet einen sehr langsamem Wasserstoffstrom.¹⁾ Trotzdem treten leicht Verluste von HF auf, wie die folgenden Zahlen zeigen:

| | | | | |
|--------------------------------|----------|----|----------|----|
| Gefunden: | $65,8\%$ | Pd | $33,9\%$ | F. |
| Berechnet für PdF_3 : | $65,2\%$ | Pd | $34,8\%$ | F. |

Physikalische Eigenschaften: PdF_3 ist ein schwarzes, feinkristallines Pulver. Es ist hygroskopisch, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie das CoF_3 , und im Exsiccator gut haltbar.

Kristallstruktur²⁾: PdF_3 gehört ebenso wie das RhF_3 dem rhombischen Kristallsystem an. Es wurden gefunden:

$$\begin{aligned}a &= 7,49 \text{ \AA}, & b &= 5,54 \text{ \AA}, & c &= 5,06 \text{ \AA}. \\a:b:c &= 1,35:1:0,916.\end{aligned}$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$; die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 5,19$.

Die Dichte wurde unter CCl_4 zu $d = 5,06$ gefunden. Die Differenz zu dem röntgenographisch ermittelten Werte ($\Delta = 2,3\%$) liegt innerhalb der normalen Fehlergrenzen.

Chemische Eigenschaften: Da sich, wie bereits erwähnt, die beständigsten Verbindungen des Palladiums vom Pd^{++} herleiten, war zu erwarten, erstens, daß sich das PdF_3 in seinen Reaktionen ähnlich wie das CoF_3 verhalten würde, ja, daß seine Reaktionsfähigkeit diejenige des CoF_3 noch übertreffen würde, da es sich ja um eine

¹⁾ Selbstverständlich muß auch hier vor dem Erkaltenlassen der H_2 durch CO_2 verdrängt werden.

²⁾ Vgl. Anmerkung 3, S. 195.

Edelmetallverbindung von nur geringer Bildungswärme handelte, und zweitens, daß der bei den Reaktionen verbleibende Rückstand aus PdF_2 bestehen würde, entsprechend CoF_2 . Die erste dieser Annahmen hat sich bestätigt, die zweite dagegen nur unvollkommen erfüllt. Der Rückstand, der bei den verschiedensten Reaktionen erhalten wurde (vgl. die folgenden Tabellen), löste sich stets nur teilweise in HCl ohne Gasentwicklung; der Rest war in Königswasser löslich und enthielt kein Fluor mehr, war also metallisches Palladium. Der Rückstand bestand demnach stets aus einem Gemisch von PdF_2 und Pd. Nach dem Erhitzen von PdF_3 im Kohlensäurestrom während etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf 250° und 400° war der größere Teil des Präparates in HCl noch löslich.

Eine Übersicht über die Reaktionen des PdF_3 im Vergleich zu denen des RhF_3 geben die folgenden Tabellen.

Tabelle 5.
Verhalten gegen Flüssigkeiten und Schmelzen.

| | PdF_3 | RhF_3 |
|---|---|--|
| Wasser | O_2 -Entw. schon in der Kälte, schneller in der Wärme, schwarzer Rückstand [$\text{Pd}(\text{OH})_2$], in HCl ohne Gasentw. löslich | Auch in der Siedehitze fast unlöslich |
| HCl, konz. | Schon i. d. Kälte lösL unter Cl_2 -Entw. zu einer rotbraunen Lösung | Auch in der Siedehitze kaum angegriffen |
| HNO_3 , konz. | Schon i. d. Kälte Zersetzung. unter HF-Entw., schwarzbrauner Rückst. v. bas. Nitrat, braune Lösung | Auch in der Siedehitze kaum angegriffen |
| H_2SO_4 , konz. | Beim Erhitzen Zersetzung. unter HF-Entw. | Beim Erhitzen sehr langsame Zersetzung. unter HF-Entwicklung |
| HF 40% | In d. Wärme etwas lösL.; d. Eindampfrückstd. erst i. d. Hitze vollkommen in HCl löslich | Auch bei 100° sehr schwer löslich (sehr langsame Hydratation) |
| NaOH 33% | Schon i. d. Kälte heftige Reakt., d. braune Rückstand löst sich leicht in HCl unter Cl_2 -Entw., enthält also das Pd teilweise noch i. d. dreiwertigen Stufe | Auch in der Siedehitze kaum angegriffen; bei Zugabe von Reduktionsmitteln Reduktion zu fein verteilt Rh, löslich in Königswasser |
| Schmelze mit Na_2CO_3 . | Zersetzung zu PdO u. NaF | Zersetzung zu Rh_2O_3 und NaF (Rh_2O_3 ebenfalls in Säuren u. Königswasser unlöslich) |

Tabelle 6.
Verhalten gegen Gase.

| | PdF ₃ | RhF ₃ |
|----------------------------|--|--|
| Luft | Beim Erhitzen Zersetzung zu Pd bzw. PdO | Beim Erhitzen Zersetzung unter Dunkelfärbung und Oxydbildung |
| H ₂ | Bereits bei Zimmertemp. Reduktion zu met. Pd unt. Feuererscheinung | Bei etwa 70° Reduktion unter Erglühen |
| H ₂ O-Dampf . . | Bei 100° völlige Zersetzung zu Pd(OH) ₂ , ohne Cl ₂ . Entw. in HCl löslich | Bei etwa 250° Hydrolyse zu schwarzem Rh(OH) ₃ , löslich in HCl |
| NH ₃ | Reagiert beim Erwärmen unter schwachem Erglühen; Bildg. v. NH ₄ F, Rückstand Pd | Reagiert bei stärkerem Erhitzen, Bildg. v. NH ₄ F, Rückstand Rh |
| H ₂ S | Beim Erhitzen Reaktion unter Erglühen, Produkt grauschwarz, PdS (?) | Reagiert bei dunkler Rotglut unter Erglühen, Bildung v. RhS (?), in Säuren unlöslich |
| SO ₂ | Reagiert bei starkem Erhitzen unter Entw. weißer Dämpfe; Rückstand ein Gemisch von PdF ₂ und Pd | Beim Erhitzen allmähliche Schwarzfärbung, lediglich thermische Zersetzung zu Rh |

Tabelle 7.
Verhalten gegen Elemente.

| | PdF ₃ | RhF ₃ |
|-------------------|--|---|
| J | Reagiert beim Erwärmen, Rückstand schwarz | Keine sichtbare Reaktion |
| S | Verpufft beim Erwärmen, Geruch wie nach S ₂ Cl ₂ ; Rückstand schwarz | Keine sichtbare Reaktion |
| P (rot) | Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz | Verpufft beim Erwärmen |
| C | Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz | Keine sichtbare Reaktion |
| Si (krist.) . . . | Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz | Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen |
| Na | Verbrennt beim Erhitzen | Verbrennt beim Erhitzen |
| Mg | Reagiert explosionsartig b. Erhitzen | Reagiert explosionsartig b. Erhitzen |
| Al | Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme | Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme |
| Fe | Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen | Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen |

Tabelle 7 (Fortsetzung).

| | PdF ₃ | RhF ₃ |
|----------------|--|---|
| Pd bzw. Rh . . | PdF ₃ + Pd: Beim Erhitzen Reaktion, bisweilen unter geringem Erglühen; Produkt violett-braun, ähnlich dem PdCl ₂ , wahrscheinlich PdF ₂ (s. u.) | RhF ₃ + Rh: Keine sichtbare Reaktion |

PdF₂.

Nach Angaben von BERZELIUS¹⁾ fällt PdF₂ aus konzentrierten Lösungen von Pd(NO₃)₂ bei Zugabe von HF als brauner, sehr schwer in Wasser und HF löslicher Niederschlag aus. Es wurde versucht, die Verbindung auch auf trockenem Wege darzustellen.

Beim Überleiten von H₂ und SO₂ über das PdF₃ bei verschiedenen Temperaturen entsteht metallisches Pd bzw. ein Gemenge von Pd und PdF₂.

Joddampf bildet oberhalb 200° mit PdF₃ neben PdF₂ auch Pd. Bromdampf wirkt bis 350° auf PdF₃ nicht merklich ein; bei höheren Temperaturen veranlaßt es ein Schmelzen; die Masse nimmt an Gewicht zu und enthält Br neben F. Ähnlich verhält sich Chlor.

Mit Palladiumpulver reagiert PdF₃ beim Erhitzen evtl. selbst unter schwachem Erglühen; das Reaktionsprodukt ist violettbraun, ähnlich dem auf trockenem Wege dargestellten PdCl₂. Es enthält das gesuchte PdF₂ neben nur wenig Pd; denn in HCl ist es bis auf einen geringen Rückstand von Pd löslich.

Beim Überleiten von gasförmigem HF über PdCl₂ im Platinrohr überzieht sich das PdCl₂ gegen 500° mit einer gelbbraunen, fluorhaltigen Kruste, die aus PdF₂ bestehen dürfte und den Fortgang der Reaktion behindert. Nach dem Erhitzen auf 600° enthält das Platinschiffchen im wesentlichen nur noch metallisches Pd. Die Verwendung von Pd(OH)₂ anstatt PdCl₂ ergibt kein besseres Resultat.

Die Einwirkung von geschmolzenem NH₄F·HF auf PdCl₂ liefert gleichfalls kein reines Fluorür. Auch nach stundenlangem Erhitzen enthält das durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Behandeln mit Wasser gereinigte NH₄F-freie Endprodukt noch viel Cl neben wenig F. In der Bifluoridschmelze ist bei etwa 200° also das PdCl₂ noch Bodenkörper.

Reines PdF₂ ist also noch nicht erhalten worden. Sein Existenzbereich liegt offenbar innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Tempe-

¹⁾ BERZELIUS, vgl. LADENBURG, Handwörterbuch der Chemie VIII, 449.

raturintervalls, dessen Grenzen festzustellen die Aufgabe weiterer Versuche sein muß.

Trotzdem ist es möglich gewesen, das PdF_2 wenigstens röntgenographisch zu kennzeichnen. Es wurde dazu ein durch Erhitzen von PdF_3 mit Pd erhaltenes Präparat verwendet. Es konnte einwandfrei durch Vermessung der Interferenzen des Debye-Scherrerdiagramms nachgewiesen werden, daß ein einheitliches Kristallgitter von tetragonaler Symmetrie vorlag. Die Gitterkonstanten errechneten sich daraus zu

$$a = 4,92 \text{ \AA}, \quad c = 3,38 \text{ \AA}$$

und einem Achsenverhältnis $c/a = 0,685$. Hieraus ergibt sich ein isomorpher Körper zu den bereits bekannten Difluoriden (FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 usw.), die sämtlich Rutiltypus aufweisen. Die röntgenographisch errechnete Dichte für 2 Moleküle im Elementarkörper $d = 5,82$ lag in der erwarteten Größenordnung und konnte durch pyknometrische Dichtebestimmung an dem nur noch 35 mg betragenden Präparat mit befriedigender Übereinstimmung bestätigt werden. Eine in das tetragonale Diagramm nicht einzuordnende sehr schwache Linie konnte als stärkste Linie des metallischen Pd nachgewiesen werden; dem PdF_3 zugehörige Linien wurden nicht gefunden.

Röntgenographisch ist somit der Beweis für die Existenz des PdF_2 erbracht.

Zusammenfassung.

Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems ergeben nunmehr die folgenden Reihen:

| | | | |
|----------------|-------------------------|---------------------|--|
| OsF_8 | | | |
| OsF_6 | IrF_6 | | |
| OsF_4 | IrF_4 | PtF_4 | |
| — | — | (PtF_2)? | |
| RuF_5 | | | |
| — | (RhF_{4-5})? | | |
| — | RhF_3 | PdF_3 | |
| — | — | PdF_2 | |
| FeF_3 | CoF_3 | | |
| FeF_2 | CoF_2 | NiF_2 | |

Die höchsten Fluoride sind beim Os, Ir, Ru und Rh verhältnismäßig leicht flüchtige, gegen Wasser empfindliche Stoffe; die stärkere negative Belastung erhöht die Flüchtigkeit.¹⁾ Die in diesen

¹⁾ O. RUFF, Ber. 52 (1919), 1223.

Fluoriden betätigten Höchstvalenzzahlen der Metalle sind zumeist höher als bei den Chloriden; nur beim Pt, Ni und Fe sind sie gleich. Die Mehrzahl der niederen Fluoride ist noch unbekannt.

Die neuen Fluoride bieten auch für präparatives Arbeiten einiges Interesse. Die große Reaktionsfähigkeit des leicht und billig herstellbaren CoF_3 gestattet, Fluor in gut dosierbarer Menge auf andere Stoffe einwirken zu lassen und auf diese Weise Fluoride niederer Wertigkeitsstufen von anderen Elementen zu erzeugen (z. B. SF_4).¹⁾ Das PdF_3 ist durch seine außerordentlich lebhafte Reaktion mit H_2 ausgezeichnet, und das neben ihm stehende RhF_3 überrascht durch seine Indifferenz gegen Wasser, Säuren und Basen.

Die Arbeit ist mit Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden.

¹⁾ Vgl. Anmerkung 1, S. 199.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1929.

Die Konstanten des Chlorfluorids.¹⁾

I. Die Schmelztemperatur und der Dampfdruck des Chlorfluorids.

Von OTTO RUFF und FRITZ LAASS.

Mit 2 Figuren im Text.

Das ClF wurde nach der Vorschrift von O. RUFF, E. ASCHER und F. LAASS²⁾ hergestellt. Zur Reinigung wurde es in der durch Fig. 1 dargestellten Apparatur fünfmal umdestilliert.

Das für die Temperaturmessung benutzte zweifache Thermoelement bestand aus Kupfer-Konstantan. Es wurde mit Tensionsthermometern geeicht; diese waren gefüllt mit NH₃ für einen Temperaturbereich von -35 bis -80°, mit HCl von -85 bis -120° und mit O² für Temperaturen von -180° und tiefer.

Die Schmelztemperatur des ClF: Ungefähr 8—10 cm³ ClF wurden in dem Quarzgefäß A der Fig. 1 verdichtet. In das ClF ragte eine Quarzröhre, die das Thermoelement enthielt. Das Quarzgefäß A befand sich in einem auf -180° gekühlten

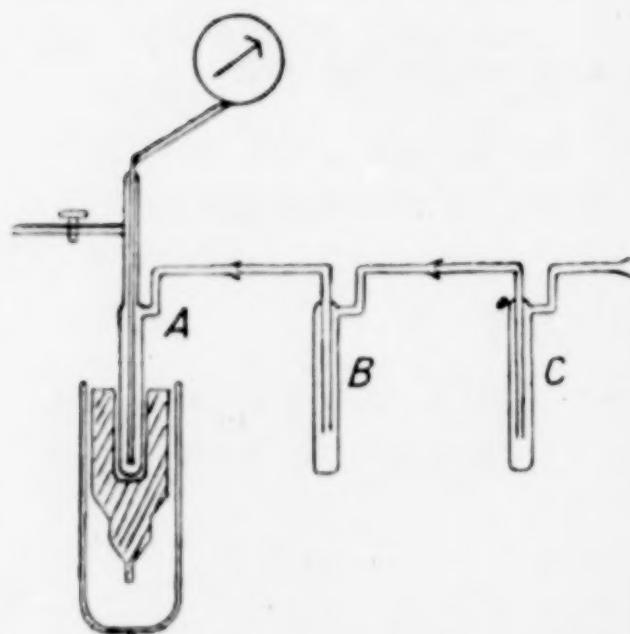


Fig. 1.

Kupferblock. Zur Aufnahme der Schmelzkurve wurde dieser Kupferblock schnell durch einen anderen ersetzt, der konstant auf -140° gehalten wurde. So ließ sich erreichen, daß die Erwärmung des ClF von -180 bis -140° etwa 1 1/4 Stunde dauerte.

¹⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten Zahlen bitten wir als endgültige zu betrachten. Die Abweichungen von den früher gebrachten sind hauptsächlich durch eine Eichung unserer Thermoelemente mit einwandfreien Tensionsthermometern, zum Teil aber auch durch Verbesserungen der Versuchsanordnung veranlaßt worden.

²⁾ O. RUFF, E. ASCHER u. F. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 258.

Die nach den Beobachtungen gezeichneten Zeit-Temperaturkurven ergaben als Schmelztemperatur des ClF eindeutig

$$-154^\circ \pm 0,5^\circ \text{ C.}$$

Der Dampfdruck des ClF: Die zur Messung des Dampfdruckes des ClF benutzte Apparatur zeigt Fig. 2.

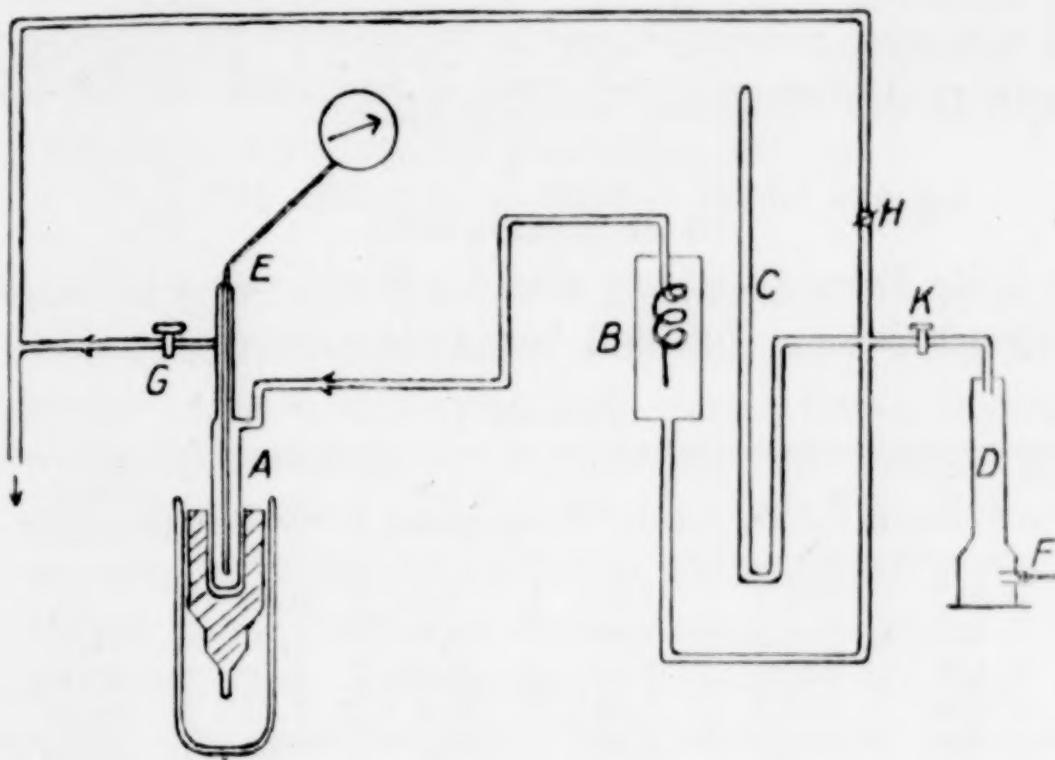


Fig. 2.

Soweit sie mit dem ClF in Berührung kam, bestand sie aus Quarzglas. Das ClF befand sich in der Quarzfalle *A*. Das Thermoelement *E*, umgeben von einem Quarzröhrchen, welches in die Kappe der Falle eingeschmolzen war, reichte ungefähr 1,5 cm tief in das ClF. Das Quarzspiralmanometer *B* diente als Nullinstrument. Die Drucke wurden am Hg-Manometer *C* mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Durch Öffnen des Hahnes *K* konnte durch die Capillare *F* Luft, die in dem Chlorecalciumturm *D* getrocknet wurde, in den Mantel des Quarzspiralmanometers gesaugt werden.

Der Gang einer Messung war folgender: Nachdem das ClF in der Quarzfalle *A* durch flüssige Luft auf -193° gekühlt war, wurde die Apparatur bei geöffneten Hähnen *G* und *H* mit einer Hg-Pumpe ausgepumpt.¹⁾ Nach einer gewissen Zeit wurden die Hähne geschlossen und der Restdruck in der Apparatur bestimmt. Dieser Restdruck wurde bei den darauf folgenden Dampfdruckmessungen von den einzelnen Druckwerten als Korrektionsglied abgezogen.

Die Quarzfalle wurde dann in die Bohrung eines Kupferblockes gesteckt, der sorgfältig mit Watte eingehüllt, sich in einem Dewarbecher mit flüssiger Luft befand. Durch Heben oder Senken des Dewarbechers konnte die gewünschte

¹⁾ Der Dampfdruck des ClF ist bei -190° praktisch gleich 0.

Temperatur hergestellt werden. Nach einiger Übung konnte so leicht die Temperatur während 20—25 Minuten auf $\pm 0,3^\circ$ konstant gehalten werden.

Hatte sich in der Quarzfalle ein gewisser Dampfdruck eingestellt, so wurde die Spitze der Quarzspirale aus der Nullage verdrängt. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes K konnte so viel Luft in den Mantel der Quarzspirale gesogen werden, bis die Spitze der Spirale wieder die Nullstellung einnahm. Am Manometer konnte der Druck dieser Luftmenge und damit auch der Dampfdruck des ClF abgelesen werden.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie lassen sich in der Gleichung zusammenfassen:

$$\log p = 15,738 - 3109 \frac{1}{T} + 1,538 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2}. \quad (1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sind die Werte von p in der sechsten senkrechten Reihe der Tabelle 1 berechnet worden.

Tabelle 1.

| $t^\circ C$ | T abs. | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | p mm gemessen | $\log p$ | p mm berechnet |
|-------------|----------|--------------------------|--------------------|----------|---------------------|
| - 145 | 128,2 | 7,81 | 8,0 | 0,90 | 7,1 |
| - 140 | 133,2 | 7,52 | 11,6 | 1,06 | 11,72 |
| - 135 | 138,2 | 7,24 | 22,80 | 1,36 | 19,63 |
| - 133 | 140,2 | 7,13 | 28,5 | 1,45 | 24,55 |
| - 129 | 144,2 | 6,93 | 43,9 | 1,64 | 37,76 |
| - 125 | 148,2 | 6,75 | 59,1 | 1,77 | 57,94 |
| - 122,5 | 150,7 | 6,64 | 71,8 | 1,86 | 76,21 |
| - 119 | 154,2 | 6,48 | 111,5 | 2,05 | 111,7 |
| - 115 | 158,2 | 6,32 | 172,7 | 2,24 | 171,8 |
| - 111 | 162,2 | 6,18 | 257,6 | 2,41 | 260,6 |
| - 106 | 167,2 | 5,98 | 446,4 | 2,65 | 447,7 |
| - 100,8 | 172,4 | 5,80 | 760,0 | 2,88 | — |

Also bei $-100,8^\circ$ erreicht der Dampfdruck des ClF eine Atmosphäre. Die integrierte Form der vereinfachten CLAUSIUS CLAPEYRON'schen Gleichung lautet:

$$\log p = \frac{-A}{4,571 \cdot T_s} + C. \quad (2)$$

Aus Gleichung (2) errechnet sich die Verdampfungswärme $A = -2,27$ Cal pro Mol ClF und die TROUTON'sche Konstante $\frac{A}{T_s} = 13,17$.

Aus der Siedetemperatur $-100,8^\circ C$ ergibt sich die kritische Temperatur des ClF: $\frac{172,4 \cdot 3}{2} = 258,6^\circ$ abs., entsprechend rund $-14^\circ C$.

Die Bildungswärme des HF und ClF.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich ClF mit H_2 zu HCl und HF umsetzt, erschien uns diese Reaktion für die Ermittlung der Bildungs-

wärme des ClF als die gegebene. Wir konnten sie um so leichter verwerten, als v. WARTENBERG und FITZNER¹⁾ die völlig analoge Reaktion zwischen F₂ und H₂ zur Ermittlung der Bildungswärme des HF benutzt hatten. Herr v. WARTENBERG war selbst so liebenswürdig, uns für die im nachstehenden beschriebenen Messungen die Platinteile seiner Apparatur zur Verfügung zu stellen. Bezuglich dieser Apparatur verweisen wir auf die Arbeit der genannten Herren.¹⁾ Um eine gewisse Sicherheit in deren Behandlung zu gewinnen, wiederholten wir darin zunächst die Messungen der

Bildungswärme des HF.

Eine Nachprüfung der v. WARTENBERG-FITZNER'schen Zahl 63,0 Cal, erschien uns der Mühe wert, weil ein frisch beschickter Fluorapparat zugleich mit dem Fluor immer etwas Sauerstoff entwickelt. Die Feststellung etwa gebildeter H₂O-Mengen mußte die Zuverlässigkeit der Zahl vergrößern. Das Fluor-Wasserstoffgemisch wurde in dem v. WARTENBERG'schen Platinkolben durch Funken, deren Wärme genau bestimmt werden konnte, gezündet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Bombenwasserstoffs, der über erhitztes Platinasbest, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd geleitet wurde, konnte an einem Strömungsmesser abgelesen werden. Vor jedem Versuche wurde in dem Fluorapparat eine halbe Stunde elektrolysiert. Das zu den Messungen benutzte Fluor wurde von evtl. gebildetem CF₄ und HF dadurch gereinigt, daß es durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Kupferfalle geschickt wurde. Während des Nichtgebrauches wurde der Fluorentwickler ungefähr auf 150° warm gehalten, damit die mit Kaliumfluorid angereicherte Schmelze keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen konnte.

Die gebildete Flußsäure wurde in drei mit Kupfernetzen versehenen Kupfergefäßen, die mit konz. Natronlauge benetzt waren, aufgefangen. Hinter dem letzten Kupfergefäß waren noch 2 U-Rohre mit Chlorcalcium angebracht. Um mit Sicherheit die letzten Reste der Flußsäure aus dem Platinkolben in die Absorptionsgefäße zu treiben, wurde zum Schluß gereinigter Stickstoff durch den Kolben geleitet. Die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße ergab die gebildete Gesamtmenge von HF und H₂O; die gravimetrische Bestimmung des HF in den Vorlagen deren Einzelgewichte.

Das Calorimeter wurde auf 35° gehalten. Der Gang der Vor- und Nachperiode betrug ungefähr 0,003—0,004° pro Minute. Der

¹⁾ v. WARTENBERG u. FITZNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 313.

Wasserwert wurde mit Hilfe einer Heizspirale elektrisch bestimmt. Die Temperaturerhöhung bei der Eichung wurde ungefähr gleich der Temperaturerhöhung bei den Messungen gewählt.

Nach J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND¹⁾ polymerisiert sich die Flußsäure im Gaszustand zu $(HF)_6$, indem gleichzeitig 40 Cal frei werden. Diese Polymerisationswärme mußte bei den Messungen von der Bildungswärme abgezogen werden. Die Berechnung dieser Wärmewerte führten wir ebenso wie v. WARTENBERG und FITZNER durch. Das Ergebnis der Messungen und Berechnungen bringt Tabelle 2.

Tabelle 2.

| Vers.-Nr. | Calorime- tertemp. ° C | Δt korr. ° C | Wasser- wert g | Absorb. HF und H_2O g | Strömungs- geschwindig- keit F_2 | H_2 | π_{HF} | Polymerisat. grad z | Polymeris.: Wärme Q - Cal | Korr. Bil- dungswärme pro Mol |
|-----------|------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------------|---|-------|------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 35,0 | 1,080 | 2852 | 0,9382 | 62,4 | 110 | 550 | 1,66 | 3,1 | 62,6 |
| 2 | 35,1 | 1,329 | 2828 | 1,1619 | 63,4 | 110 | 556 | 1,78 | 3,5 | 61,1 |
| 3 | 35,0 | 1,302 | 2845 | 1,1182 | 60,8 | 110 | 542 | 1,65 | 3,1 | 63,2 |
| 4 | 35,1 | 1,503 | 2845 | 1,2915 | 70,2 | 110 | 592 | 2,00 | 4,0 | 62,2 |
| 5 | 35,2 | 1,788 | 2803 | 1,5126 | 72,2 | 110 | 604 | 2,05 | 4,1 | 62,1 |

Mittel: $62,3 \pm 0,3$

Bei Versuch 4 und 5 wurden die absorbierten HF-Mengen als solche bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurde die Natronlauge sorgfältig aus den Kupfergefäßen zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser herausgewaschen, und das Fluor mit Calciumchlorid gefällt.²⁾ Ein Zusatz von Natriumcarbonat wurde dabei vermieden, um die kleinen Mengen des in der Natronlauge enthaltenen Kupfers in Lösung zu halten. Damit der CaF_2 -Niederschlag filtriert werden konnte, wurde die Lösung mit dem Niederschlag in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und dann filtriert. Das gefällte CaF_2 war Cu-frei. Das Ergebnis der Analysen gibt Tabelle 3 wieder.

Es zeigt sich, daß das Fluor, welches ein im regelmäßigen Gebrauch befindlicher Fluorapparat liefert und welches durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Cu-Falle geschickt worden ist, fast frei von

¹⁾ J. SIMONS u. J. H. HILDEBRAND, Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2183.²⁾ RUFF, Chemie des Fluors S. 89.

Tabelle 3.

| Versuchs-Nr. | Absolute Menge HF + H ₂ O | Gefundene Menge HF | Differenz ¹⁾ H ₂ O |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------|--|
| 4 | 1,291 | 1,280 | - 0,8% |
| | | 1,282 | - 0,7% |
| 5 | 1,512 | 1,505 | - 0,6% |
| | | 1,508 | - 0,4% |
| im Mittel: - 0,6% | | | |

Sauerstoff ist.²⁾ Die durch einen kleinen Sauerstoffgehalt evtl. bedingte Korrektur ist aber für das Ergebnis fast bedeutungslos, weil die Bildungswärme von 19 g HF mit 62,3 Cal fast ebenso groß ist, wie diejenige von 19 g H₂O_{gasf.} mit $\frac{57,85 \cdot 19}{18} = 61$ Cal.

Von Interesse ist auch noch die Stromausbeute des Fluorapparates. Bei 6 Versuchen betrug sie: 63,7, 60,3, 64,1, 82,6, 81,2 und 83,2%.

Die Bildungswärme des HF ergibt sich also aus den vorliegenden Messungen zu $62,3 \pm 0,3$ Cal. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von WARTENBERG und FITZNER auf dieselbe Weise gemessenen Wert von $63,0 \pm 0,3$ Cal überein und ebenso mit dem Wert der freien Bildungsenergie, den FREDENHAGEN und KREFFT³⁾ aus der EMK des F₂/H₂-Elementes zu 62,6 Cal berechnet haben.

Bildungswärme des ClF.

Der hier zur Messung verwendete Apparat war derselbe, wie der bei den eben beschriebenen Versuchen. Nur trat an die Stelle des Fluorentwicklers ein gekühltes Quarzgefäß mit ClF. Gereinigter Stickstoff, dessen Geschwindigkeit an einem Strömungsmesser abgelesen wurde, konnte entweder durch das Quarzgefäß über das ClF

¹⁾ Die Differenz voll als Wasser zu bewerten, ist nicht ganz richtig, weil sie zum Teil in der Größenordnung der Fehler der Fluorbestimmung liegt; außerdem ist es schwierig, das an der Oberfläche der Kupferdrahtnetze in den Kondensationsgefäßen sitzende CuF₂ restlos mit zur Analyse zu bringen.

²⁾ Die Bemerkung ist, obwohl sie für uns nichts Neues bringt, deshalb notwendig, wie die Anmerkung 1 auf S. 267 unserer ClF-Arbeit: „Bei den Reaktionen des Fluors auch des verflüssigten, ist zu beobachten, daß diese stets sauerstoffhaltig, das Chlorfluorid aber rein ist“, Herrn FREDENHAGEN zu dem Mißverständnis veranlaßt hat, daß erst ihm die Herstellung eines sauerstofffreien Fluors [Z. phys. Chem. 141 (1929), 221] gelungen sei. Wir hätten besser getan, in dieser nur für die zugehörige Tabelle bestimmten Anmerkung vor dem Schlußwort „ist“ das Wörtchen „gewesen“ einzuschlieben.

³⁾ KREFFT, Diss. Greifswald 1928.

oder direkt in das Reaktionsgefäß geleitet werden. Bei der Messung wurde der Stickstoff über das ClF geleitet und das Quarzgefäß so weit erwärmt, daß die Temperaturerhöhung des Calorimeters pro Minute nie mehr als $0,08^\circ$ betrug. Die Reaktionsdauer betrug ungefähr 12—15 Minuten.

Das gebildete Gemisch von HCl und HF wurde in 3 Kupfergefäßen absorbiert, von denen zur Vermeidung von Verstopfungen das erste mit Wasser und die beiden anderen mit Natronlauge benetzt waren. Hinter die Kupfergefäße wurden zur Absorption von etwa durchgehenden Wasserteilchen noch 2 Chlorcalciumröhren geschaltet. Die gemessenen Werte sind in der Tabelle 4 vereint.

Zur Berechnung der Reaktionswärme für:



müßte von direkt beobachteten Wärmewerten noch die Polymerisationswärme des HF abgezogen werden. Wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, sind die Partialdrucke π des nicht polymerisierten HF relativ klein. Da das Polymerisationsgleichgewicht mit der 5. Potenz des Druckes sich ändert und da gleichzeitig die Calorimetertemperatur von 35° die Polymerisation stark vermindert, so liegen die berechneten Polymerisationsgrade z alle unterhalb von 1,01. Die Polymerisationswärmen betragen dementsprechend weniger als 0,1 Cal. Deshalb können bei der Wärmetönung $\text{ClF} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{HF}$ die Polymerisationswärmen des HF vernachlässigt werden.

Tabelle 4.

| Versuchs-Nr. | Mittl. Calorimetertemp. $^\circ\text{C}$ | Δt korr. | Wasser- wert g | Abs. $\text{HCl} + \text{HF}$ g | Strömungs- geschwindig- keit $\text{cm}^3/\text{min.}$ | | | π_{HF} mm | Rkt.-wärme pro Mol | Bemerkungen |
|--------------|--|---------------------|----------------------|---------------------------------------|---|--------------|------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | | | | H_2 | N_2 | ClF | | | |
| 1 | 34,5 | 0,558 | 2793 | 1,4141 | 50 | 25 | 30,0 | 217 | 59,7 | — |
| 2 | 34,2 | 0,445 | 2793 | 1,1867 | 50 | 25 | 36,0 | 249 | 59,4 | — |
| 3 | 34,6 | 0,353 | 2807 | 0,9160 | 50 | 25 | 27,8 | 206 | 61,1 | — |
| 4 | 34,9 | 0,540 | 2783 | 1,4395 | 80 | 25 | 43,5 | 223 | 59,1 | Frisch destilliert |
| 5 | 35,7 | 0,653 | 2783 | 1,6998 | 80 | 25 | 51,6 | 248 | 60,4 | Nach 1 Versuch benutzt |
| 6 | 35,1 | 0,757 | 2738 | 1,8727 | 80 | 25 | 56,9 | 267 | 62,4 | Nach 2 Versuchen benutzt |
| 7 | 35,3 | 0,445 | 2738 | 1,1659 | 80 | 25 | 49,5 | 244 | 59,1 | Frisch destilliert |
| 8 | 34,9 | 0,765 | 2770 | 1,9890 | 80 | 25 | 60,4 | 277 | 60,2 | Nach 1 Versuch benutzt |
| 9 | 34,9 | 0,434 | 2770 | 1,0829 | 80 | 25 | 33,0 | 182 | 62,7 | Nach 2 Versuchen benutzt |

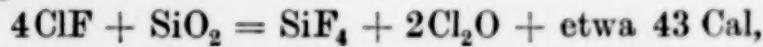
Bei den gemessenen Wärmetönungen fällt eine gewisse Periodizität auf. So bilden die Versuche 4, 5, 6 und 7, 8, 9 je eine Periode. Bei Versuch 4 wurde reines ClF in die Quarzfalle eindestilliert und

dann die Reaktionswärme gemessen. Die Versuchsdauer und damit die Verflüssigung des ClF dauerte ungefähr 12 Minuten. Danach wurde das ClF zum Aufbewahren wieder eingefroren, und ein Teil davon wurde nach einiger Zeit zu Versuch 5 benutzt. Dasselbe ClF wurde dann wieder nach einiger Zeit zu Versuch 6 gebraucht. Es ergibt sich also, daß die Reaktionswärme mit der Zeit, d. h. von Versuch zu Versuch zunimmt; sie muß darum auf den Anfang der Versuchszeit zurückextrapoliert werden. Doch ist die Extrapolation wegen des mehrmaligen Temperaturwechsels zwischen den einzelnen Versuchen und der ungenauen Zeitbestimmungen nur ungefähr möglich. Man findet mit solcher Extrapolation aus den Versuchen 4—6 und 7—8 einen Anfangswert von rund 58,5 Cal für Versuch 4 und von rund 58,7 Cal für Versuch 7, also im Mittel 58,6 Cal¹⁾ als Reaktionswärme des ClF mit H₂.

Von dieser Reaktionswärme ausgehend, läßt sich die Bildungswärme des ClF nach den folgenden Gleichungen berechnen:

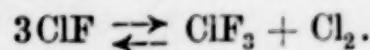
$$\begin{array}{l} \text{ClF} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{HF} + 58,6 \text{ Cal}, \\ \frac{1}{2}\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{HF} + 62,3 \text{ Cal}, \\ \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{HCl} + 22,0 \text{ Cal}, \\ \hline \text{also } \frac{1}{2}\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{ClF} + 25,7 \text{ Cal}. \end{array}$$

¹⁾ Anmerkung. Die Ursache für den Gang der Werte in den Versuchen 4 bis 6 und 7—9 muß sein: entweder eine allmähliche Veränderung der Zusammensetzung des zur Verbrennung kommenden ClF derart, daß dessen Reaktionswärme mit Wasserstoff zunimmt oder eine unvollständige Bindung des HF und HCl in den Absorptionsapparaten derart, daß eine zu kleine Menge ClF zur Wägung gekommen ist. Die zweite Möglichkeit ist ausgeschlossen. Die Absorption war vollständig. Bezuglich der ersten Möglichkeit könnte man zunächst an die Reaktion denken



welche, wenn auch in geringem Umfang, in Glasgefäßen immer eintritt. Die Bildung von SiF₄ und Cl₂O würde aber, da nur das SiF₄ mit dem ClF übergeht und durch Wasserstoff nicht zersetzt, wohl aber in den Absorptionsapparaten gebunden wird, die Reaktionswärme mit H₂ verkleinern und nicht vergrößern.

Eine Vergrößerung dieser Reaktionswärme ist, da im ClF die Gegenwart von O₂ ausgeschlossen ist, nur möglich, wenn mehr Fluor als Chlor in die Verbrennungskammer kommt, d. h. wenn aus dem ClF weniger flüchtiges Cl₂ abgespalten und eine flüchtigere fluorreichere Verbindung des Chlors, wie z. B. ClF₃ gebildet wird, entsprechend der Gleichung:



Diese Reaktion würde auch eine Erklärung für unsere Beobachtung bringen, „daß die Bildung von ClF zu einem Gleichgewicht führen müsse, in dem stets gewisse Mengen freien Chlors vorhanden sind.“ RUFF.

Benutzt man den von v. WARTENBERG in die Literatur eingeführten Wert für HF mit 64 Cal, so erhöht sich die Bildungswärme des ClF auf 27 Cal.

Mit dieser Bildungswärme wird der unter Umständen explosive Charakter der $\text{Cl}_2\text{-F}_2$ -Mischungen verständlich. Die verfügbare Energie übersteigt noch etwas diejenige der $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Mischungen (22 Cal). Wenn die letzteren trotzdem die gefährlicheren sind, so kann als Ursache dafür lediglich die größere Reaktionsgeschwindigkeit der H_2 als der F_2 -Moleküle in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Schmelztemperatur des ClF wurde zu -154°C und die Siedetemperatur zu $-100,8^{\circ}\text{C}$ bestimmt.
2. Es werden die Dampfdrucke des ClF zwischen -150° und -105°C mitgeteilt.
3. Die Bildungswärme des HF wurde in Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten zu 62,3 Cal gefunden.
4. Die Bildungswärme des ClF wurde zu 25,7 Cal bestimmt (für HF = 62,3 Cal).

Wir erfreuten uns bei der Arbeit der Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Breslau, Anorganisch-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1929.

Über die Bestimmung der Temperatur des Endes der Erstarrung bei Mischkristallreihen mit Hilfe von Erhitzungskurven.

Von RUDOLF RUER und KARL KREMERS.

Mit einer Figur im Text.

Bekanntlich ist die Bestimmung der Temperatur des Endes der Erstarrung bei Mischkristallreihen mit Hilfe von Abkühlungskurven schwierig und ungenau. Es hat sich ergeben, daß diese Temperatur auf den Erhitzungskurven viel schärfer ausgeprägt ist, als auf den Abkühlungskurven. In beistehender Fig. 1 stellt Kurve I die Abkühlungskurve, Kurve II die Erhitzungskurve einer Kupfer-Zinklegierung mit 36,2% Kupfer dar. Während auf der Abkühlungskurve I nur der Beginn der Kristallisation bei a ($= 826^\circ$) scharf ausgeprägt ist, finden sich auf der Erhitzungskurve II zwei plötzliche Richtungsänderungen, nämlich eine bei b ($= 805^\circ$), die durch den Beginn der Schmelzung hervorgerufen wird, und eine zweite bei c ($= 826^\circ$), welche das Ende der Schmelzung anzeigt, da sie bei der gleichen Temperatur liegt, wie der Punkt a auf Kurve I. Die Versuche sind in einer Stickstoffatmosphäre mit 25 g der Mischung ausgeführt, die sich in einer Probierröhre aus Pythagorasmasse von 10 cm Länge und 1,5 cm innerem Durchmesser befand. Der benutzte Ofen war ein TAMMANN-scher Kohlerohr-Kurzschlußofen. Die Kurven III und IV stellen

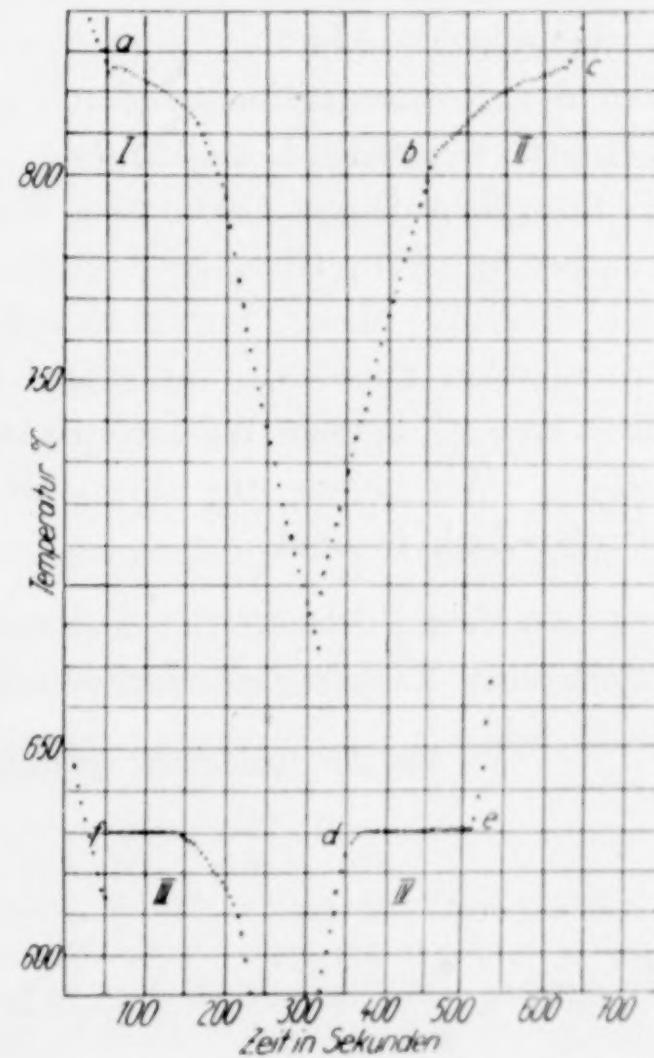


Fig. 1.

die in der gleichen Weise aufgenommenen Abkühlungs- und Erhitzungskurven von reinem Antimon dar. Die Temperatur f des Erstarrungsbeginnes auf Kurve III ist fast die gleiche wie die Temperatur e der beendeten Schmelzung auf Kurve IV. Außerdem findet sich auf Kurve IV noch ein Knick bei d , welcher 3° unter der Temperatur e der vollendeten Schmelzung liegt. Es zeigt sich also, daß selbst die Erhitzungskurve eines reinen Stoffes ein Schmelzintervall vortäuscht, welches im vorliegenden Falle etwa 3° beträgt. Aus diesem Grunde ist es nötig, an der aus Kurve II unmittelbar abgelesenen Temperatur b ($= 805^\circ$) der beginnenden Schmelzung eine Korrektur von $+3^\circ$ anzubringen, wodurch sie sich zu 808° ergibt.

Die Bestimmung des Kristallisationsintervales mit Hilfe von Erhitzungskurven hat außerdem noch den Vorteil, daß man die vorhergehende Abkühlung so langsam vor sich gehen lassen kann, daß der Konzentrationsausgleich zwischen Kristallen und Schmelze ziemlich weitgehend stattfindet. Auch kann man überdies durch nachträgliche längere Erhitzung des erstarrten Regulus auf geeignete Temperatur dem Gleichgewichtszustand noch näher kommen. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel ist die Methode frei von prinzipiellen Fehlern, wenigstens bei metallischen Substanzen, da diese eine genügende Wärmeleitfähigkeit und Schmelzgeschwindigkeit haben. Wir haben uns ihrer bei der Untersuchung des Systems Kupfer-Zink bedient.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1929.

Über die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen.

Von W. KRINGS und J. KEMPKENS.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Über das recht umstrittene Problem der Löslichkeit des Sauerstoffes im festen Eisen sind bisher noch verhältnismäßig wenig Untersuchungen durchgeführt worden. Die Resultate der vorliegenden Arbeiten weichen zudem ziemlich voneinander ab. OBERHOFFER, SCHIFFLER und HESSENBRUCH¹⁾ geben als Löslichkeit 0,05% Sauerstoff an, WIMMER²⁾ schließt aus Schliffbildern auf eine maximale Löslichkeit von 0,035% Sauerstoff.

Im Gegensatz zu diesen niedrigen Löslichkeitswerten stehen die Untersuchungen von MATSUBARA³⁾, EASTMAN und EVANS⁴⁾ und in neuerer Zeit besonders SCHENCK⁵⁾ und Mitarbeitern. MATSUBARAS Abbaukurven am Eisenoxyd mit CO-CO₂-Gemischen lassen auf eine Löslichkeit des Sauerstoffes von 6—7% im festen Eisen schließen. EASTMAN und EVANS finden 5% Sauerstoff bei 772° C im H₂O-H₂-Gemisch, SCHENCK und DINGMANN erhalten auf ähnliche Weise wie MATSUBARA bei 1000° etwa 2,8%, für 700° etwa 2,05% Sauerstoff.⁶⁾

Diese hohen Löslichkeitswerte, die durchaus nicht im Einklang stehen mit den Erfahrungen der Praxis, regen zu einer Nachprüfung

¹⁾ OBERHOFFER, SCHIFFLER u. HESSENBRUCH, Stahl u. Eisen 47 (1927), 1540.

²⁾ WIMMER, Stahl u. Eisen 45 (1925), 73.

³⁾ MATSUBARA, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 39.

⁴⁾ EASTMAN u. EVANS, Am. Chem. Soc. 46, I (1924), 888.

⁵⁾ R. SCHENCK u. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 113.

⁶⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit [R. SCHENCK, TH. DINGMANN, P. H. KIRSCHT und H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 97] sagt SCHENCK, daß die früher von ihm angegebene hohe Löslichkeit von 2—3% Sauerstoff im festen Eisen nur eine scheinbare sei, die ihre Erklärung in dem Auftreten metastabiler Wüstite finde. Er gibt jetzt eine Löslichkeit von 0,4% bei 800° und die gleiche bei 1000° an. Für 700° wird jetzt 0,8% Löslichkeit vermutet. Dieser Wert ist immer noch viel zu hoch. Wir glauben, daß gemäß den Ausführungen auf Seite 248 der vorliegenden Arbeit die zu hohe Löslichkeit nicht durch das Auftreten metastabiler Phasen, sondern durch mangelnde Gleichgewichtseinstellungen zu erklären ist. Der dort vorgebrachte prinzipielle Einwand bleibt auch für die jetzt veröffentlichten Versuche mit CO-CO₂-Gemischen bestehen, da der CO₂-Gehalt der verwandten Gemische stets über der FeO(Wüstit)-Grenze liegt.

an, wobei natürlich vor allem nach einer anderen Methode Ausschau gehalten wurde, um von etwaigen methodischen Fehlerquellen unabhängig zu werden. Eine solche sehen wir vor allem in der fast ausschließlichen Berücksichtigung der Gasphase ohne ausreichende Untersuchung des Bodenkörpers, in der Verwendung kohlenstoffhaltiger Gase, die die Gefahr der Carbidbildung bedingen und in der Verwendung ruhender Gasgemische, die die Reaktionsgeschwindigkeit verringern und unter Umständen Ungleichgewichtszustände als Gleichgewichte erscheinen lassen.

Prinzip der Arbeitsweise.

Wir arbeiteten demgemäß nach folgender Methode:

Über eine gewogene Probe Fe_2O_3 bzw. Fe wird bei bestimmter, konstanter Temperatur ein Gemisch von $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bekannter Zusammensetzung strömen gelassen bis zur Gewichtskonstanz des Bodenkörpers. Aus dessen Anfangs- und Endgewicht ergibt sich die gelöste Sauerstoffmenge.

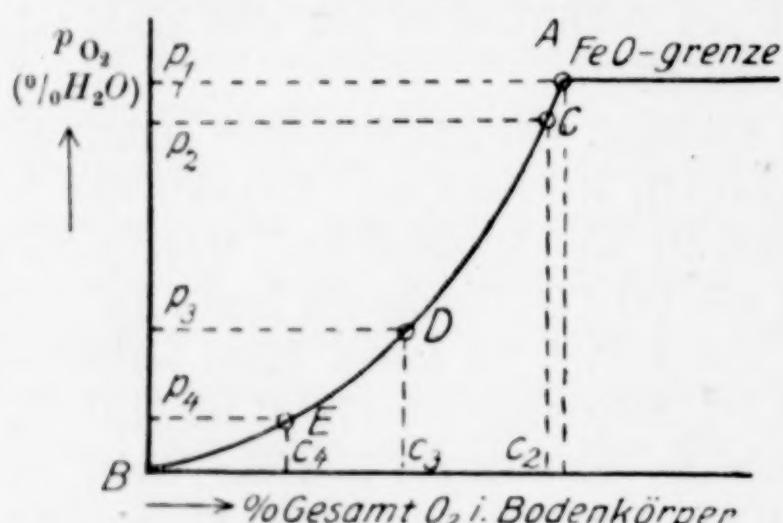


Fig. 1. $T = \text{const.}$

Die Überschreitung der FeO-Grenze muß sich dabei durch ständig fortschreitende Gewichtszunahme bis zu Werten höherer Größenordnung zu erkennen geben.

Der Sinn dieser Arbeitsweise ergibt sich aus der nebenstehenden schematischen Darstellung.

Auf der Abszisse ist der Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers aufgetragen, die Ordinate gibt den Sauerstoffdissoziationsdruck des Bodenkörpers bzw. den entsprechenden Wasserdampfgehalt des Gasgemisches an. Punkt A entspricht dem Sauerstoffdruck sowohl des mit FeO gesättigten Eisen-Sauerstoff-Mischkristalles, als auch des reinen FeO, der ja für beide gleiche Größe haben muß. Die Kurve AB gibt den Sauerstoffdruck des Mischkristalles in Abhängigkeit von seiner Sauerstoffkonzentration an. Die Form der Kurve AB ist rein willkürlich. Der wirkliche Verlauf ist auch für die Erläuterung des Versuchsprinzipes nebensächlich.

Die Begründung für diese Lage der Dinge ergibt sich aus der Phasenregel.

Ist keine Mischkristallbildung zwischen Eisen und Sauerstoff

vorhanden, oder die Löslichkeitsgrenze überschritten, so erscheint aufgenommener Sauerstoff als FeO, d. h. als besondere Phase. In diesem Falle liegen also unter Berücksichtigung der Gasphase drei Phasen vor, Fe, FeO und die Gasphase. Für 3 Phasen läßt die Phasenregel im Zweistoffsysteem eine Freiheit zu. Ist, wie im vorliegenden Falle, die Temperatur festgelegt, so hat das System keine Freiheit mehr. Weder die Sauerstoffkonzentration der beiden Bodenkörper noch der Sauerstoffdruck des Präparates ist variabel; nur ändert sich mit dem Mengenverhältnis der beiden Bodenkörper die Gesamt-sauerstoffkonzentration des Gemisches.

Bei Mischkristallbildung sind dagegen nur 2 Phasen vorhanden, der Mischkristall Eisen-Sauerstoff und die Gasphase: Die Zahl der Freiheiten ist 2. Bei bestimmter Temperatur ist entweder der Sauerstoffdruck oder die Sauerstoffkonzentration im Mischkristall variabel, aber mit Änderung des Sauerstoffdruckes verschiebt sich auch die Sauerstoffkonzentration und umgekehrt gemäß der schematischen Kurve *AB*.

Unsere Versuchsanordnung gestattete nun, durch Mischung von H_2 und H_2O -Dampf die hier erforderlichen Sauerstoffdrücke in der Gasphase herzustellen, damit also auch die Herstellung eines Eisen-Sauerstoffmischkristalles beliebigen Sättigungsgrades zwischen *A* und *B* (vgl. Fig. 1). Legt man nämlich ein bestimmtes Verhältnis von H_2O zu H_2 fest, so ist damit gleichzeitig der Sauerstoffdruck der Gasphase gegeben. Denn für die in Frage kommende Spaltung des H_2O -Dampfes nach der Gleichung



gilt bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}.$$

Daraus

$$p_{O_2} = K_p \cdot \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2.$$

Die Konstante K_p ergibt sich aus den von SIEGEL¹⁾ angegebenen Formeln. Unsere Messungen wurden in der Nähe von 700° ausgeführt. Für die am häufigsten benutzte Temperatur von $715^\circ C$ ergibt sich:

$$K_p = 5,76 \cdot 10^{-21}$$

$$\log K_p = -20,24.$$

Macht man den Sauerstoffdruck des H_2O-H_2 -Gemisches gleich oder größer als p_1 (vgl. Fig. 1), den Sauerstoffdruck des reinen FeO, so muß FeO-Bildung erfolgen, wie sich aus der Figur ergibt. Wird der Sauer-

¹⁾ SIEGEL, Z. phys. Chem. 87 (1914), 641.

stoffdruck der Gasphase fast gleich p_1 , so wird theoretisch der gesättigte Mischkristall gebildet. Hält man den Sauerstoffdruck der Reaktionsatmosphäre kleiner als p_1 , also beispielsweise gleich p_2 , entsprechend dem Punkte *C* auf der Kurve, so wird ein nicht ganz gesättigter Mischkristall mit der Sauerstoffkonzentration c_2 erhalten. Analog ergeben Gasgemische, die den Punkten *D* und *E* mit den Sauerstoffdruckwerten p_3 und p_4 entsprechen, Mischkristalle mit der Sauerstoffkonzentration c_3 und c_4 , d. h. mit geringerer Sättigung.

Anzustreben wäre bei den Versuchen natürlich ein Sauerstoffdruck der Gasphase, möglichst nahe unter dem Punkte *A*, also fast gleich p_1 . Das ergäbe den gesättigten Eisen-Sauerstoffmischkristall und damit den Maximalwert der Löslichkeit des Sauerstoffes im festen Eisen bei der betreffenden Temperatur.

Praktisch jedoch wird der gesättigte Mischkristall nicht zu erhalten sein, ohne daß Gefahr für gleichzeitige FeO-Bildung besteht. Immerhin wird man den Sauerstoffdruck der Gasphase so wählen können, daß ein Mischkristall erhalten wird, der der Sättigung genügend nahe ist, z. B. entsprechend dem Punkte *C*. Dieser läßt dann durch Extrapolation einen Schluß auf die Maximallöslichkeit zu, zumal wenn das Kurvenstück *BC* durch einige Versuche einigermaßen festgelegt ist.

Da es sich hier um echte Gleichgewichte handelt, ist Einstellung von beiden Seiten zu fordern, d. h. die Löslichkeitswerte müssen im gleichen H_2O - H_2 -Gemisch durch Auf- bzw. Abbau, ausgehend von reinem Fe bzw. reinem Fe_2O_3 ermittelt werden.

Unsere Versuchsmethode bietet gegenüber dem Verfahren von MATSUBARA, EASTMAN und EVANS, SCHENCK und DINGMANN (l. c.) wesentliche Vorteile. Während die genannten Autoren die Änderung in der Zusammensetzung des Bodenkörpers bzw. auch die Zusammensetzung selbst im wesentlichen durch die Veränderungen der Gasphase ermitteln, wird bei unseren Versuchen gerade auf die Ermittelung der Zusammensetzung des Bodenkörpers Gewicht gelegt. Diese gestaltet sich als Wägung vor und nach dem Versuch äußerst einfach. Zwar sind auch von SCHENCKS Mitarbeiter LEPETIT¹⁾ einige Bodenkörperuntersuchungen in dem fraglichen Gebiete ausgeführt worden, aber aus den mitgeteilten Angaben geht nicht hervor, daß es sich um einen homogenen Bodenkörper, also um einen Mischkristall Fe-FeO gehandelt hat. Zudem wurden gerade bei diesen Versuchen Störungen durch Carbidbildung beobachtet. Das Fortfallen der Möglichkeit dieser Störung ist ein weiterer großer Vorzug

¹⁾ LEPETIT, Diss. Münster 1922.

unseres Verfahrens gegenüber dem der angeführten Autoren. Denn die Carbidbildung kann natürlich die Resultate solcher Messungen wesentlich beeinflussen und kompliziert außerdem den Reaktionsmechanismus unnötig durch Bildung weiterer Bodenkörper.

Diese Möglichkeit der Carbidbildung fällt bei EASTMAN und EVANS (l. c.) natürlich in den Messungen im H_2 - H_2O -Gemisch weg. Andererseits haben diese wie auch MATSUBARA, SCHENCK und DINGMANN infolge Anwendung eines ruhenden Gasgemisches den großen Nachteil geringerer Diffusions- und damit Reaktionsgeschwindigkeit bei den Präparaten, während bei unserer Strömungsmethode durch die ständige Erneuerung des Gasgemisches die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich größer sein mußte.

Gleichwohl zeigte sich, wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, daß die Diffusionsgeschwindigkeit immer noch recht gering war.

Experimenteller Teil.

Apparatur.

Einen Überblick über die Versuchsanordnung gibt nachstehende Abbildung.

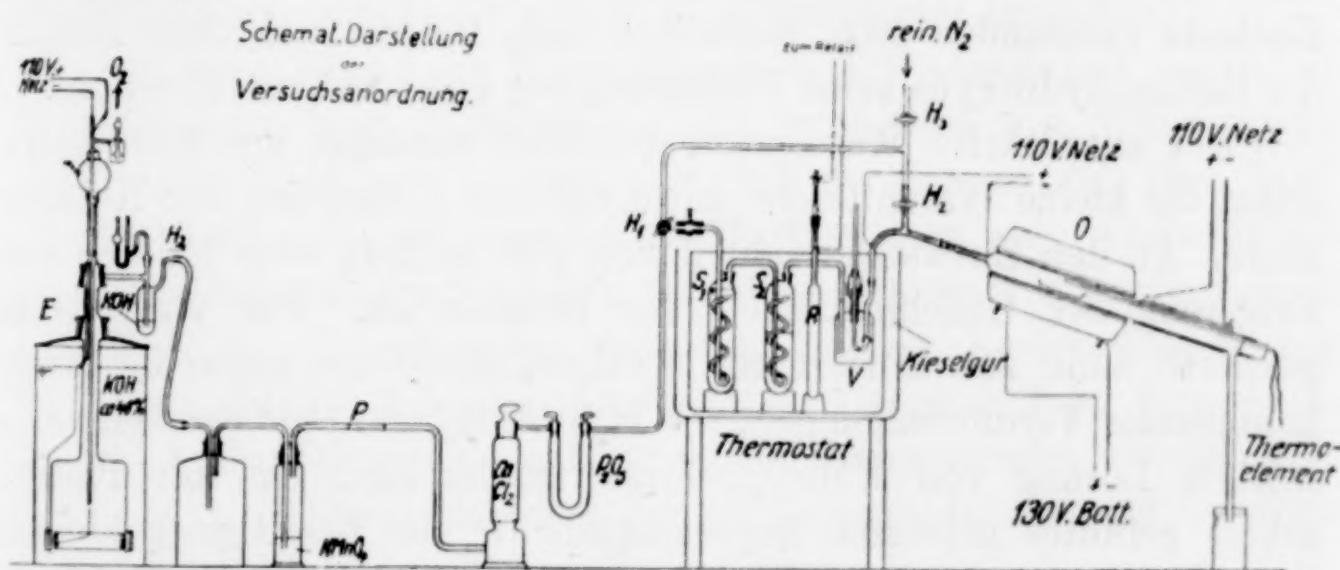


Fig. 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Das Schiffchen mit der Probe befindet sich in dem elektrischen Ofen O. Der Ofen hat eine Länge von 30 cm, um Temperaturgleichheit über eine genügend große Strecke zu gewährleisten. Bei häufiger Kontrolle zeigte der benutzte Ofen auf eine Länge von 10 cm an der Stelle, wo das Schiffchen sich befand, eine maximale Temperaturdifferenz von 4°. Als Ofenrohr diente ein Quarzrohr von 70 cm Länge und 3 cm lichter Weite. Es war an der Vorderseite verjüngt und zum Anschluß an die übrige Apparatur mit einem Kugelschliff versehen. Der Ofen hatte eine Widerstandswicklung aus Chrom-

nickelband von 2 mm Breite. Die Heizung erfolgte in den Fällen, wo es auf genaue Temperaturkonstanz ankam, mit der Institutsbatterie (180 V), die eine Konstanthaltung der Temperatur auf im allgemeinen $\pm 3^\circ$, für kürzere Zeit, z. B. für einen Tag auch auf $\pm 1^\circ$ gestattete. In den übrigen Fällen wurde mit der städtischen Netzspannung von 110 V gearbeitet.

Der Wasserstoff wurde in dem elektrolytischen Entwickler *E* erzeugt, wie er von P. OBERHOFFER und Mitarbeitern¹⁾ für die analytische Bestimmung des Sauerstoffes in Eisen- und Stahlsorten angegeben ist. Er mußte etwas modifiziert werden, um einen genügenden Druck des Wasserstoffstromes hervorbringen zu können. Der Elektrolyt bestand aus etwa 40%iger Kalilauge, die aus reinstem KOH (KAHLBAUM) hergestellt wurde. Nachdem Reduktionsversuche an Fe-Präparaten einen geringen CO-Gehalt des Wasserstoffes ergeben hatten, der an Substanzverflüchtigung, vermutlich infolge Bildung von Eisencarbonyl, erkannt und nachher auch analytisch nachgewiesen wurde, wurde die Kalilauge mit Bariumhydroxyd zur Ausfällung auch der kleinsten Mengen $\text{CO}_3^{''}$ gesättigt. Die Vermutung, diese CO-Spuren könnten durch Reduktion von Carbonat an der Kathode entstanden sein, bestätigte sich, indem nach dem Zusatz des Bariumhydroxyds keine Verflüchtigung mehr festgestellt wurde.

Der entwickelte Wasserstoff durchlief zunächst am Entwickler selbst die kleine Waschflasche mit KOH zur Absorption der Kohlensäure. An den Entwickler schloß sich eine größere leere Flasche zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit des Druckes an. Der Wasserstoff passierte dann zur Entfernung etwaiger, allerdings kaum in Frage kommender Verunreinigungen, wie H_2S , AsH_3 und ähnlichen eine gesättigte Lösung von KMnO_4 , daran anschließend ein mit Platinasbest gefülltes geheiztes Supremaxrohr *P* zur Beseitigung kleiner Sauerstoffmengen. Hinter das Platinasbestrohr war ein Trockenturm mit CaCl_2 , und für Versuche mit trockenem Wasserstoff außerdem ein U-Rohr mit P_2O_5 geschaltet. Dieses wurde bei Versuchen mit $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ -Gemischen als zwecklos entfernt.

Die Versuchsanordnung ermöglicht nun, durch entsprechende Stellung des Dreiweghahnes *H*₁, sowohl ganz trockenen Wasserstoff als auch Gemische von H_2 und H_2O beliebiger Zusammensetzung über das Präparat zu leiten, indem im ersten Falle einfach mittels

¹⁾ P. OBERHOFFER u. O. v. KEIL, Stahl u. Eisen **40** (1920), 812. Der dort angegebene Entwickler wurde von der Herstellerfirma C. Heinz, Aachen, für uns in der weiter unten beschriebenen Weise abgeändert.

des Hahnes H_1 und des Glockenventils V die Sättigungsvorrichtung abgeschaltet, und der Wasserstoff über den Hahn H_2 umgeleitet wird.

Die Sättigungsapparatur bestand aus zwei für diesen Zweck angefertigten Spiralwaschflaschen, die durch Glasschliff miteinander verbunden waren. Um eine Diffusion von H_2O -Dampf aus dem Thermostaten beim Durchleiten von Stickstoff zu Anfang und zu Ende des Versuches zu vermeiden, war an die Sättigungsflaschen der Ventilkolben V angeschlossen, der durch Hochheben des mit Quecksilber und Glocke gedichteten Konusventils den Abschluß der Sättigungsapparatur vom Ofen gestattete. Die ganze Sättigungsvorrichtung stand in einem elektrisch geheizten, mit Wasser gefüllten Thermostaten, dessen Temperatur mittels des Quecksilberreglers R und eines Relais auch tagelang auf mindestens $0,1^\circ$ konstant zu halten war. Die Temperaturablesung geschah mit einem in $\frac{1}{10}^\circ$ eingeteilten geeichten Thermometer, das durch Schätzung Ablesungen auf $\pm 0,02^\circ$ genau erlaubte. Ein Rührer sorgte für Temperaturgleichheit im Thermostaten. Das Niveau der Wasserfüllung des Thermostaten wurde mittels einer MARIOTTE'schen Flasche stets auf gleicher Höhe gehalten. Zur besseren Temperaturhaltung war das Thermostatgefäß mit einem Kieselgurmantel umgeben.

Zur Vermeidung der Kondensation von Wasserdampf waren die Rohrleitungen vom Thermostaten bis zum Ofen mit Widerstandsdräht umwickelt und wurden elektrisch geheizt, so daß ihre Temperatur mindestens 50° über der des Thermostaten war. Auch das aus dem Ofen herausragende andere Ende des Quarzrohres war mit einer abnehmbaren Heizwicklung versehen, um ein Niederschlagen von H_2O -Dampf beim Arbeiten mit feuchtem Gasgemisch zu vermeiden. Das Ende des Ofenrohres war mit einem Gummistopfen verschlossen, der in einem Quarzschatzrohr das zur Temperaturmessung benutzte Platin–Platinrhodium-Thermoelement trug.

An den Dreiweghahn H_3 schloß sich die Stickstoffleitung an, durch die nach Beendigung des Versuches reiner Stickstoff durch den Ofen geleitet wurde. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und durchlief zur Befreiung von CO_2 eine Waschflasche mit konz. KOH, zur Entfernung des Sauerstoffes eine Lösung von Pyrogallol in konz. KOH und zur Beseitigung des H_2O konz. H_2SO_4 . Die letzten Reste Sauerstoff wurden durch Überleiten über erhitzte reduzierte Kupferspiralen entfernt. Die Sauerstofffreiheit des Stickstoffes konnte an einer dahinterliegenden geheizten Kupferprobspirale festgestellt werden, die stets blank bleiben mußte.

Eine Reihe von Versuchen war erforderlich, um eine möglichst vollständige Sättigung des Wasserstoffes mit Wasserdampf in der Sättigungsvorrichtung zu erzielen. Als die beste Lösung ergaben sich die Spiralwaschflaschen abgebildeter Art. Während in Vorversuchen bei Anwendung anderer Arten von Sättigungsflaschen nur ein Sättigungsgrad von 60—80%₀ festgestellt werden konnte, wurde mit den verwendeten Spiralflaschen ein Sättigungsgrad von im Mittel 96%₀ erreicht.

Der Sättigungsgrad wurde ermittelt, indem bei verschiedenen Thermostattemperaturen zwischen 60° und 80° der vom Wasserstoff mitgeführte Wasserdampf in einem gewogenen P₂O₅-Rohr absorbiert und der Wasserstoff in einem Glasballon bekannten Volumens aufgefangen wurde. Der Quotient aus der gefundenen H₂O-Menge und der aus dem Partialdruck des Wasserdampfes und dem Luftdruck berechneten Wassermenge ergab den Sättigungsgrad.

In 15 störungsfrei verlaufenen Versuchen von insgesamt 25 wurde der Sättigungsgrad zu 96 ± 1,5%₀ gefunden.

Wegen der Abhängigkeit der Sättigung von der Füllhöhe der Sättigungsflaschen wurde die Füllung nach jeweils 24—48 Stunden, je nach der Höhe der Thermostattemperatur, erneuert bzw. das frühere Niveau durch Auffüllen wiederhergestellt.

Große Schwierigkeiten verursachte im Anfang die Überwindung des Druckes der Wassersäulen in den Sättigungsflaschen, weil der Entwickler wegen der gesamten Flüssigkeitssäule von 25 cm Höhe der konz. Kalilauge maximal nur einen Druck von etwa 35 cm WS überwand. Diese Schwierigkeit wurde im wesentlichen durch Erhöhung des Elektrolytbehälters beseitigt. Trotzdem erwies sich die Anbringung des Quetschhahnes *Q* (vgl. Fig. 2) hinter dem Hahn *H*₁ als unbedingt notwendig. Ohne diesen war ein gleichmäßiger ununterbrochener Wasserstoffstrom nicht zu erzielen. Die von uns durchgeföhrte Abänderung des Entwicklers gegenüber der Ausführung von OBERHOFFER und Mitarbeitern (l. c.) besteht im wesentlichen in der Erhöhung des Flüssigkeitsbehälters, im luftdichten Verschluß des Deckels, in der Anbringung der oberen Kugel, die bei etwaigem Überdruck die herauspritzende Kalilauge zurückhalten soll, und in der kleinen Waschflasche zur Verhinderung des Eindringens von Luftkohlensäure durch die offenen Zuleitungsrohre der Elektroden.

Schiffchenmaterial.

Die jeweilige Sauerstoffkonzentration des Bodenkörpers wurde bei unseren Versuchen durch Wägung gefunden. Das war nur mög-

lich bei Benutzung eines Schiffchenmaterials, das sein Gewicht beim Erhitzen in trockenem H₂ und H₂-H₂O-Gemisch nicht wesentlich änderte.

In einer ganzen Reihe von Versuchen mit verschiedenem Gefäßmaterial zeigte sich nun, daß bei 700—800° bei weitem nicht alle keramischen Massen diese Bedingung erfüllen.

Beim Erhitzen im trockenen Wasserstoff wurde die Kieselsäure des Schiffchenmaterials zu elementarem Si reduziert, was sich durch starke Graufärbung der Oberfläche zu erkennen gab. Das zeigte sich besonders deutlich bei PFS-Schiffchen (Porzellanfabrik Freiberg Sa.), bei denen schon nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 750° ein grauer Anflug auftrat. Bei diesen Schiffchen bildeten Gewichtsabnahmen von 0,4—0,5 mg bei 12 bis 20 stündigem Behandeln im trockenen Wasserstoffstrom bei 700° bis 750° die Regel.

Marquardtschiffchen nahmen nach mehrstündigem vorhergehenden Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 750° in 20 Stunden mehr als 1 mg ab. Hier ging die Reduktion anscheinend sogar bis zu den Si-Wasserstoffen, kenntlich an dumpfem Geruch, der nur bei Gegenwart des Schiffchens am Rohrende auftrat, also nicht vom Ofenrohr selbst herrühren konnte. Schiffchen aus Aloskamasse (Ver-einigte Göttinger Werkstätten) verloren in 10—15 Stunden 0,5 bis 1 mg an Gewicht bei 750—770°.

Versuche, durch Tränken mit einer Al(NO₃)₃-Lösung und nachfolgendes Glühen eine oberflächliche Schicht von Al₂O₃ zur Erreichung größerer Widerstandsfähigkeit zu erzeugen, wie von SCHENCK¹⁾ für Versuche im CO-CO₂-Gemisch empfohlen, vergrößerten ihre Angriffsfestigkeit nicht.

Ebenfalls unbrauchbar war ein von HERAEUS-Hanau bezogenes Schiff aus Reinsilber, das bei längerer Behandlung im Wasserstoffstrom vollkommen brüchig und löcherig wurde. Gewichtskonstanz wurde bei diesem Schiffchen überhaupt nicht erreicht.

Bis 800° brauchbar waren Schiffchen aus Meißner Porzellan, glasiert, über 800° zeigten sie ständigen, aber geringen Gewichtsverlust (etwa 0,2 mg in 20 Stunden).

Bis 850°, für kurze Behandlungsdauer auch bis 900° verwendbar, erwiesen sich von der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft bezogene Al₂O₃-Schiffchen.

¹⁾ R. SCHENCK, l. c.

Eine noch größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserstoff in der Hitze besitzen die Schiffchen aus Pythagorasmasse (weiß, Haldenwanger); auch nach 62stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 850° veränderten sie ihr Gewicht nicht. Sie verloren bei dieser Behandlung jedoch sehr an Ansehen und erschienen deshalb für unsere Versuche nicht besonders zuverlässig.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Angriffsfestigkeit verschiedener Schiffchenmassen.

Tabelle 1.
Verhalten des verschiedenen Schiffmaterials in verschiedener Atmosphäre.

| Material | Schiff Nr. | Temp. ° C | Behandl.- Dauer Std. | Gewichtsveränderung in mg nach Glühen in | | |
|---|---------------|--------------|----------------------------|---|----------------------------------|---------------------|
| | | | | tr. H ₂ | H ₂ -H ₂ O | Luft ¹⁾ |
| PFS. | II | 700 | 1 ^{1/2} | - 0,4 | - | - |
| | I | 700 | 2 | - | - 0,2 | - |
| | I | 700 | 1 | - | - | ± 0,0 |
| | IV | 750 | 1 ^{1/2} | - 0,4 | - | - |
| Marquardt . . . | | 750 | 2 ^{1/2} | - 1,2 | - | - |
| | | 800 | 21 | - 1,1 | - | - |
| Silber | | 700 | 21 | - 1,0 | - | - |
| | | 730 | 6 | - | - | + 2,5 ²⁾ |
| | | 700 | 44 | - | - | + 2,1 |
| | | 700 | 5 | - | + 0,4 | - |
| | | 750 | 7 | - 1,2 | - | - |
| | | 750 | 14 | - 1,1 | - | - |
| | | | | | | |
| Aloska (unbe- hand.) | A I | 750 | 15 | - 2,7 | - | - |
| | | 770 | 16 | - | + 1,5 | - |
| | | 750 | 8 | - 1,6 | - | - |
| Einmal mit Al(NO ₃) ₃ beh. | A III | 800 | 17 | - 2,8 | - | - |
| | | 800 | 4 | - 1,6 | - | - |
| Zweimal mit Al(NO ₃) ₃ beh. | | 800 | 6 | - 1,0 | - | - |
| | | 800 | 16 | - 1,7 | - | - |
| Meißen (glasiert) | M I | 900 | 3 | - | - | - 1,1 |
| | | 750 | 15 | + 0,1 | - | - |
| | | 760 | 8 | - 0,1 | - | - |
| | | 750 | 5 | - | + 0,3 | - |
| | | 740 | 15 | - | - 0,1 | - |
| | | 800 | 22 | ± 0,0 | - | - |
| | M II | 750 | 8 | + 0,1 | - | - |
| | | 750 | 15 | ± 0,0 | - | - |
| | | 780 | 22 | ± 0,0 | - | - |
| | | 800 | 17 | - 0,1 | - | - |
| M V | | 820 | 28 | - 0,1 | - | - |
| | | 770 | 22 | ± 0,0 | - | - |
| | | 800 | 20 | - 0,1 | - | - |
| | | 800 | 23 | - 0,1 | - | - |
| | | 800 | 21 | ± 0,0 | - | - |

¹⁾ Die Gewichtszunahmen beim Glühen in Luft wurden, falls angegeben, nach vorherigem Glühen in H₂ festgestellt. ²⁾ Gelblicher Anflug.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| Material | Schiff Nr. | Temp. ° C | Behandl.- Dauer Std. | Gewichtsveränderung in mg nach Glühen in | | |
|-----------------------------------|---------------|--------------|----------------------------|---|----------------------------------|------|
| | | | | tr. H ₂ | H ₂ -H ₂ O | Luft |
| Al_2O_3 | Al I | 850 | 17 | $\pm 0,0$ | — | — |
| | | 850 | 22 | — 0,2 | — | — |
| | | 850 | 21 | $\pm 0,0$ | — | — |
| | | 860 | 20 | — 0,1 | — | — |
| | | 870 | 20 | — 0,3 | — | — |
| | Al III | 800 | 21 | 0,0 | — | — |
| | | 800 | 22 | — | — 0,1 | — |
| | | 900 | 14 | — | + 0,3 | — |
| Thoriumoxyd . . | 700 | 20 | — 0,0 | — | — | — |
| | 750 | 21 | — 0,1 | — | — | — |
| | 800 | 22 | — 0,2 | — | — | — |
| | 850 | 14 | $\pm 0,0$ | — | — | — |
| | 900 | 23 | — 0,2 | — | — | — |
| | 950 | 20 | — 0,4 | — | — | — |
| Pythagoras . . | 750 | 20 | + 0,2 | — | — | — |
| | 800 | 21 | — 0,1 | — | — | — |
| | 820 | 18 | $\pm 0,0$ | — | — | — |
| | 850 | 62 | $\pm 0,0$ | — | — | — |

Unangenehm war weiterhin die wechselseitige Reaktion zwischen Bodenkörper und Gefäßmaterial. Um der Gefahr der Mischkristallbildung zwischen Schiffchenmasse und Präparat, auf die schon SOSMAN und HOSTETTER¹⁾, und SCHENCK (l. c.) hinweisen, und die für Al_2O_3 und Fe_2O_3 als Verbindungen von analogem Gittertypus sehr nahe liegt²⁾, vorzubeugen, wurden in Al_2O_3 -Schiffchen nur Fe-Präparate mit verhältnismäßig wenig Sauerstoff behandelt, d. h. also nach genügendem Abbau. Fe_2O_3 und hochsauerstoffhaltige Präparate wurden zunächst in glasierten Meißner Porzellanschiffchen weitgehend abgebaut, weil bei diesen die Diffusion des Oxyds in die Schiffchenmasse nicht merklich ins Gewicht fiel, erst danach wurden sie in Schiffchen aus Al_2O_3 weiter behandelt.

Ausgangspräparate.

Für die Aufbauversuche wurde stets von reinem Fe ausgegangen, das aus Fe_2O_3 „zur Analyse mit Garantieschein“ (KAHLBAUM) durch Reduktion im trockenen Wasserstoffstrom bei 720—750° in glasierten Meißner Porzellanschiffchen hergestellt worden war.

Für die Abbauversuche diente das gleiche Eisenoxyd als Ausgangsprodukt; bei einigen Versuchen wurden Präparate verwandt, die schon in Aufbauversuchen durch absichtliche Überschreitung der

¹⁾ SOSMAN u. HOSTETTER, Am. Chem. Soc. 38 (1916), 1188.

²⁾ FORESTIER u. CHAUDRON, Compt. rend. 180 (1925), 1264.

FeO-Grenze auf einen O₂-Gehalt von 1—3% O₂, auf den sauerstoffhaltigen Bodenkörper gerechnet, gebracht worden waren.

Der von der Herstellerfirma (KAHLBAUM) angegebene Gehalt des Eisenoxyds an Fe₂O₃ von 99,6% wurde durch Analyse bestätigt.

| Gef. Fe ₂ O ₃ | H ₂ O (Trockenverlust) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 99,64% | 0,294% |
| 99,89 | 0,302 |

Von dem Feuchtigkeitsgehalt wurde das Fe₂O₃ jeweils vor dem Versuch durch 2stündigem Erhitzen im elektrischen Ofen befreit.

Wegen der störenden Wirkung, die ein etwaiger Mn-Gehalt des Bodenkörpers auf die Löslichkeitswerte des Sauerstoffes hätte ausüben können, wurde das Eisenoxyd auf Mn untersucht. Unter Anwendung der Reaktion mit PbO₂ und HNO₃ ergab sich durch Farbvergleich mit Mn-Lösungen bekannten Gehaltes ein Höchstgehalt von etwa 0,01% Mn, eine Menge, die keinen wesentlichen Einfluß auf die Versuchswerte ausüben kann.

Wie oben bereits erwähnt, wurde das zu den Aufbauversuchen verwendete Fe durch Reduktion des Fe₂O₃ bei 720—750° mit durch P₂O₅ getrocknetem Wasserstoff gewonnen. Die Anwendung so verhältnismäßig niedriger Reduktionstemperatur schien zur Vermeidung zu starker Sinterung des Präparates geboten, die zu großen Diffusionschwierigkeiten und damit zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit hätte führen müssen. Auf der anderen Seite mußte dadurch allerdings eine gewisse, wenn auch gut reproduzierbare scheinbare Unvollständigkeit der Reduktion in Kauf genommen werden. Die Reduktion, die bis zur Gewichtskonstanz bei der angegebenen Temperatur im allgemeinen etwa 130—150 Stunden dauerte, hörte auch im mit P₂O₅ getrockneten H₂ stets auf, wenn der gesamte Gewichtsverlust noch etwa 1,6—2,4 mg, je nach Größe der Einwage, unter dem für vollständige Reduktion berechneten Gewichtsverlust lag.

Tabelle 2.

| Versuch Nr. | Behandl.- Dauer in Stdn. | Redukt.- Temp. | Redukt.-Rest mg | Einw. Fe ₂ O ₃ | Dauer der Gew.-konst. in Stdn. ¹⁾ |
|----------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|---|--|
| 1a | 173 | 740 | 1,6 | 0,064 | 3,5919 |
| 18 | 165 | 720 | 2,4 | 0,065 | 5,3263 |
| 21 | 153 | 740 | 1,8 | 0,055 | 4,6634 |
| 22 | 121 | 750 | 1,9 | 0,060 | 4,5055 |
| 23 | 125 | 710 | 2,0 | 0,062 | 4,6375 |

¹⁾ Konstant auf ± 0,1 mg.

Vorstehende Aufstellung gibt ein Bild von der Reproduzierbarkeit des Endzustandes, wobei der scheinbar unvollständiger Reduktion zuzuschreibende Rest in Milligramm und Prozent des theoretisch berechneten Gewichtsverlustes ausgedrückt ist.

Eine etwaige Unvollständigkeit der Reduktion erscheint uns nicht wahrscheinlich. Eine Erklärung für dieses Verhalten des Fe bietet die Annahme, daß das im H_2 -Strome im Ofen erkaltende Fe-Präparat, das außerdem beim Wägen mit Luft in Berührung kommt, bis zu den erwähnten Mengen H_2 und Luft aufnimmt, Vorgänge, die bekannt und untersucht sind. Tatsächlich geben NEUMANN und STREINTZ¹⁾ für frisch im H_2 -Strom reduziertes Fe eine Löslichkeit von etwa 2,6 mg H_2 auf 11,93 g Fe an. Das bedeutet für unsere Einwagen etwa 0,9 mg. RUER und KUSCHMANN²⁾ finden für bei 750° reduziertes Fe Adsorptionswerte für Luft, die auf 100 g etwa 30 mg, auf unsere Einwage also etwa 1—1,2 mg ausmachen. H_2 und Luft werden also zusammen eine Gewichtszunahme von rund 2 mg verursachen können, gegenüber 1,6—2,4 mg bei unseren Versuchen. Bei höherer Temperatur werden beide Fehlerquellen wegen der starken Sinterung des Präparates weniger ins Gewicht fallen, wie auch BAXTER und HOOVER³⁾ bei ihren Atomgewichtsbestimmungen das Gewicht auf 0,1 mg konstant und zu dem gleichen Atomgewicht des Fe führend finden.

Bei den ersten Reduktionsversuchen, die mit aus Stahlflaschen entnommenem Wasserstoff durchgeführt wurden, konnte keine Gewichtskonstanz erhalten werden. Die Präparate nahmen über den theoretischen Gewichtsverlust hinaus immer weiter, und zwar regelmäßig entsprechend der Behandlungsdauer ab. Die gleiche Erscheinung zeigte sich auch bei den ersten Versuchen mit Elektrolytwasserstoff, allerdings in viel geringerem Maße. Wie später durch Verbrennung des H_2 mit CO_2 -freier Luft und Durchleiten des entstandenen CO_2 durch Bariumhydroxydlösung festgestellt wurde, wurde diese Gewichtsabnahme durch den schon erwähnten geringen CO-Gehalt des H_2 hervorgerufen, der vermutlich durch Bildung von Eisencarbonyl die Substanzverflüchtigung verursachte. Tatsächlich wurde zur damaligen Zeit in der Vorlage der Apparatur verschiedentlich deutlich Fe analytisch nachgewiesen; in einem Falle, wo die Fe-Menge ungefähr quantitativ ermittelt wurde, fand sich fast genau die vermißte Fe-Menge

¹⁾ NEUMANN u. STREINTZ, Monatsh. **12** (1892), 656.

²⁾ RUER u. KUSCHMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 233.

³⁾ BAXTER u. HOOVER, Am. Chem. Soc. **34** (1913), 1657.

wieder. Die Art der Beseitigung dieses Mißstandes ist schon in einem früheren Kapitel bei der Beschreibung der Apparatur angeführt worden. [Zugabe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zum Elektrolyten.]

Versuchseinzelheiten.

Vor Beginn des Versuches wurde die Sättigungsapparatur bei kaltem Thermostaten zur Entfernung von Luft mit Wasserstoff gespült. Gegen Ende der Spülung wurde das Ofenrohr mittels des Kugelschliffes an die Sättigungsapparatur angeschlossen, wobei gleichzeitig schon reiner Stickstoff, der während der Spülung durch den Hahn H_2 austrat, nach Umstellung des Hahnes H_2 , durch den Ofen geleitet wurde. Das Glockenventil V an der Sättigungs vorrichtung wurde nun durch Hochziehen geschlossen, und der Wasser stoff durch Umstellung des Hahnes H_1 abgestellt. Inzwischen wurde der Thermostat angeheizt und auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Einstellung erfolgte durch Hoch- bzw. Niederdrehen der in Fig. 2 sichtbaren Reglerschraube. Darauf wurde das schon vorher im H_2 -Strom behandelte Schiffchen mit dem gewogenen Präparat mittels eines Kupferdrahtes in den Ofen geschoben; der Kupferdraht war so bemessen, daß die Lötstelle des Thermoelementes sich jeweils genau in der Mitte über dem Schiffchen befand. Nach Abschluß des Ofenrohres mit dem Gummistopfen wurde bei dauern dem Durchleiten von reinem Stickstoff der Ofen auf die Versuchs temperatur gebracht.

Hatten Ofen- und Thermostattemperatur die festgelegte Höhe erreicht, so wurde nach Anschaltung der Rohrheizungen und Öffnen des Glockenventils V durch Umstellung des Hahnes H_1 das $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch bekannter Zusammensetzung durch den Ofen geleitet. Einige Minuten später nahm man dann den Stickstoff durch Um stellen von Hahn H_2 weg.

Beim Abstellen des Versuches wurde genau so, nur in umgekehrter Reihenfolge, verfahren, so daß das Präparat also nur bei der Versuchstemperatur mit dem $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch in Berührung war, sich dagegen bei den wechselnden Temperaturen während des Anheizens und Abkühlens in reinem Stickstoff befand. Das Schiffchen mit der Probe wurde nun im Exsiccator vollends erkalten gelassen und dann gewogen.

In den ersten Versuchen war das Präparat zur Beschleunigung der Diffusion des Gasgemisches von Zeit zu Zeit nach dem Wägen für die folgende Versuchsstufe nach je 1—2 Etappen verrieben

worden. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieses Pulverisieren keinen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübte, zum mindesten aber in so häufiger Wiederholung unzweckmäßig war. Denn durch den beim Verreiben unvermeidlichen Substanzverlust kam eine gewisse Unsicherheit in die Sauerstoffwerte hinein, indem bei der Umrechnung des Substanzverlustes auf den Verlust an Sauerstoff die Annahme vollkommener Homogenität des Präparates zugrunde gelegt werden mußte, während eine solche Gleichmäßigkeit in Wirklichkeit nicht vorhanden zu sein brauchte. Aus diesem Grunde wurde dann auch das Verreiben der Substanz nur mehr in ganz großen Zwischenräumen, nach einer Behandlungsdauer von 200 Stunden und mehr, vorgenommen. Dabei bot sich die Gelegenheit zur Kontrolle des Schiffchengewichtes. Es zeigte sich, daß die glasierten Meißner Porzellanschiffchen durch Diffusion von FeO in die Glasur in über 500 Stunden etwas über 2 mg zunahmen, die Al_2O_3 -Schiffchen etwa ebensoviel in ungefähr 250 Stunden. Wird die Gewichtszunahme als FeO gerechnet, so würde das einer Sauerstoffmenge von etwa 0,5—0,6 mg in 500 Stunden Behandlungsdauer entsprechen.

Bei dieser Gelegenheit soll erwähnt werden, daß es nicht gelang, den Einfluß des Thermostaten auf das Präparat vollkommen auszuschalten. Die Diffusion des H_2O -Dampfes aus dem Thermostaten beim Durchleiten des Stickstoffes bei Versuchsbeginn und Ende konnte durch Anbringung des Glockenventiles zwar weitgehend vermindert, aber nicht vollständig beseitigt werden. Die Präparate zeigten stets an der der Sättigungsapparatur zugekehrten Seite einen schwachen dunklen Anflug, anscheinend von FeO. Die dadurch bedingte Gewichtszunahme, die im Anfang über 1 mg betragen hatte, wurde durch Anbringung des Glockenventiles *V* und Verlängerung des verjüngten Teiles des Ofenrohres erheblich verringert. Eingehende Versuche ergaben für die Folge eine Gewichtszunahme von höchstens 0,2 mg.

Die beiden erwähnten Fehlerquellen beeinflussen also das Resultat um höchstens 0,8 mg, das bedeutet bei einer durchschnittlichen Einwage von 3,5 g Fe eine Unsicherheit von etwa 0,023% Sauerstoff.

Ermittlung des Grenzverhältnisses $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ für FeO-Bildung.

Nach den Überlegungen im theoretischen Teil der Arbeit war es zunächst notwendig, den ungefähren Grenzgehalt an H_2O im H_2 festzustellen, oberhalb dessen FeO-Bildung eintrat.

Das Schiffchen mit einem definierten Fe-Präparat wurde wie bei den Auf- und Abbauversuchen in indifferentem Gasstrom in den Ofen geschoben. Nach Erreichung der Versuchstemperatur wurde ein H_2O-H_2 -Gemisch darüber geleitet, dessen Zusammensetzung auf Grund orientierender Versuche so gewählt war, daß einerseits die genügende Annäherung an die FeO-Grenze gesichert, andererseits keine Gefahr zu einer Überschreitung der Grenze vorhanden war. Hatte sich das dieser Versuchstemperatur und Gaszusammensetzung entsprechende Gleichgewicht mit dem Bodenkörper eingestellt, kenntlich an der Gewichtskonstanz des Präparates, so wurde die Ofentemperatur in gleichmäßigen Stufen, z. B. von 5 zu 5° , gesenkt, natürlich nach jeweiliger Wiedererreichung des entsprechenden Gleichgewichtes, bis die Überschreitung der FeO-Grenze sich durch eine ungewöhnlich große plötzliche Gewichtszunahme bemerkbar machte.

Ein Versuch, der mit einem Gemisch von 30,0% H_2O und 70,0% H_2 bei 720° anfangend durchgeführt wurde, ergab bei dieser Temperatur zunächst eine Gewichtszunahme von 2,8 mg, die während 42 Stunden bei 4 maliger Gewichtskontrolle innerhalb $\pm 0,3$ mg konstant blieb. Bei 710° trat eine weitere Zunahme von 3 mg ein, die zum mindesten auf starke Annäherung an die FeO-Grenze hindeutet, bei 705° aber schon 30,7 mg Zunahme. Damit müssen wir die Grenze schon überschritten haben. Die Überschreitung muß allerdings sehr gering gewesen sein, da sich wegen der unvermeidlichen Schwankungen der Ofentemperatur und der Sättigung des H_2 mit H_2O gelegentlich unter den gleichen Verhältnissen auch starker Gewichtsverlust zeigte.

In einem anderen Versuche wurde diese Grenze bei Anwendung des gleich zusammengesetzten Gasgemisches bei 696° und in einem dritten Versuche mit einem teilweise abgebauten Präparat mit 1,78% O_2 mit 30,0% H_2O bei 700° stark, nämlich bis 3,70% O_2 , überschritten.

Ein Versuch, der bei gleichbleibender Temperatur von 715° unter Variation des H_2O -Gehaltes der Gasphase durchgeführt wurde, ergab die sichere Überschreitung der FeO-Grenze bei 31,0% H_2O .

Zusammenfassend kann man sagen, daß die FeO-Grenze bei einem H_2O -Gehalt der Gasphase von 30,0% mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zwischen 700 und 710° liegt. Dem entspricht ein Verhältnis von $\frac{H_2O}{H_2} = 0,429$ für 705° . Für einen H_2O -Gehalt der Gas-

phase von 31,0% liegt die Grenze bei 715°. Das entsprechende Verhältnis $\frac{H_2O}{H_2}$ ist gleich 0,449.

Recht gut stimmt das hier ermittelte Grenzverhältnis mit den Messungen von SAINTE-CLAIRES DEVILLE¹⁾ und CHAUDRON²⁾ überein. Durch Interpolation zwischen den verschiedenen Werten für das Verhältnis $\frac{H_2O}{H_2}$ ergibt sich für 705°

nach DEVILLE: $\frac{H_2O}{H_2} 0,408 \quad 29,0\% H_2O$

,, CHAUDRON: $0,421 \quad 29,6\% ,$

Große Abweichungen zeigt unser Grenzverhältnis jedoch gegenüber den Messungen von L. WOEHLER und Mitarbeitern³⁾, SCHREINER und GRIMNES⁴⁾, VAN GRONINGEN⁵⁾, EASTMAN und EVANS (l. c.).

Nachfolgende Tabelle gibt die Werte des Verhältnisses $\frac{H_2O}{H_2}$ der einzelnen Autoren für 700° an.

Tabelle 3.

| | °C | H_2O-H_2 | % H_2O |
|-------------------------|-----|------------|----------|
| WOEHLER u. GÜNTHER .. | 701 | 0,591 | 37,1 |
| SCHREINER u. GRIMNES .. | 709 | 0,607 | 37,8 |
| VAN GRONINGEN | 700 | 0,562 | 36,0 |
| EASTMANN u. EVANS | 725 | 0,62 | 38,3 |

Über die Ursache dieser Abweichung vermögen wir vorläufig noch nichts auszusagen.

Unter Berücksichtigung der Schwankung im Sättigungsgrad des Wasserstoffes, der in einem früheren Abschnitt zu $96 \pm 1,5\%$ angegeben wurde, ergibt sich eine Fehlergrenze für das Grenzverhältnis von $\pm 1,5\%$ absolut:

$$\frac{H_2O}{H_2} = 0,449 \pm 0,067.$$

Nimmt man für dieses Grenzverhältnis die mittlere Temperatur von 715° C an, so errechnet sich der Sauerstoffdruck von FeO und damit auch der des gesättigten Mischkristalles zu:

$$p_{O_2} = K_p^{715^\circ} \cdot \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2 = (1,16 \pm 0,31) \cdot 10^{-21} \text{ at.}$$

¹⁾ SAINTE-CLAIRES DEVILLE, Compt. rend. **70** (1870), 1105, 1201; **71** (1871), 30.

²⁾ CHAUDRON, Compt. rend. **159** (1914), 237; Ann. chim. phys. **16** (1921), 221.

³⁾ L. WOEHLER u. R. GÜNTHER, Z. Elektrochem. **29** (1923), 276.

⁴⁾ SCHREINER u. R. GRIMNES, Z. anorg. u. allg. Chem. **110** (1920), 311.

⁵⁾ VAN GRONINGEN, Diss. Delft 1921.

Abbau von Eisenoxyd und Aufbau von Eisen-Sauerstoff-Mischkristallen.

Die Manipulationen bei den eigentlichen Auf- und Abbauversuchen waren im wesentlichen dieselben, wie sie bei der Ermittlung der FeO-Grenze beschrieben wurden. Das gewogene Präparat wurde im reinen Stickstoffstrom auf die Versuchstemperatur gebracht, dem H_2O-H_2 -Gemisch bekannter Zusammensetzung längerer Zeit ausgesetzt, im Stickstoffstrome erkalten gelassen und gewogen. Dieser Versuchsgang wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, indem durchschnittlich zweimal am Tage das Gewicht des Präparates festgestellt wurde. Aus dem Gewichtsunterschied der Probe am Anfang und am Ende des Versuches ergab sich die abgegebene bzw. aufgenommene Menge Sauerstoff.

Bei einigen Versuchen wurde eine Kontrolle des durch die Gewichtsdifferenz ermittelten O_2 -Gehaltes des Präparates durch nachfolgende Behandlung der Probe mit trockenstem H_2 (P_2O_5) bei 700° bis 750° vorgenommen. Der auf diese Weise festgestellte O_2 -Gehalt des Präparates lag durchweg $0,01-0,02\%$ unter dem aus den Versuchsgewichten ermittelten Werte. Das findet aber eine ungewogene Erklärung darin, daß ein so kleiner Rest von O_2 infolge der starken Sinterung durch die meist sehr lange Versuchsdauer durch Reduktion bei 700° nicht mehr entfernt werden konnte.

Die Einwage betrug bei unseren Versuchen stets mehr als 3 g, als reines Fe gerechnet, um auch unerwartet geringe O_2 -Gehalte sicher erfassen zu können. Bei einer Genauigkeit der Wägung von $\pm 0,2$ mg sind also auf diese Weise Sauerstoffzu- und -abnahmen auf etwa $0,006\%$ genau zu bestimmen.

Zur Vermeidung der Sinterung der Präparate, die die Diffusionsgeschwindigkeit des Gasgemisches erheblich herabgesetzt hätte, wurden die Versuche bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von $715^\circ C$ durchgeführt. Trotzdem machte sich die Sinterung bei der langen Behandlungsdauer von mehreren Hundert, bei einem Versuch sogar über 800 Stunden, empfindlich bemerkbar. Bei Versuchsende war das Präparat zu einem nicht mehr zu zerkleinernden harten Kuchen geworden.

Wie aus den nachfolgenden Versuchswerten hervorgeht, führten die Aufbauversuche ohne Schwierigkeit zum Gleichgewicht. Die Einstellung des Gleichgewichtes hielten wir dann für erwiesen, wenn bei 3—4 maliger Gewichtskontrolle nach je 6—25 stündiger Behandlung des Präparates in der Versuchsatmosphäre Gewichtskonstanz auf $\pm 0,3$ mg, bei den letzten Versuchen auf $\pm 0,2$ mg festgestellt wurde.

Dagegen wurde in keinem einzigen Abbauversuche, weder ausgehend vom reinen Fe_2O_3 , noch von einem Präparat mit nur wenigen Prozenten O_2 der Gleichgewichtszustand erreicht.¹⁾ Das Präparat wurde mit einem der FeO-Grenze naheliegenden Verhältnis $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, nämlich 27—30,5% H_2O , bei 715° behandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei diesen Versuchen nach Entfernung der Hauptmengen O_2 im Präparat bei etwa 2% O_2 sehr klein, ohne jedoch gleich null zu werden. Während das Präparat im Anfang noch Gewichtsverluste in der Größenordnung von 1 mg täglich zeigte, gingen diese Abnahmen nach einigen weiteren Tagen stets herunter auf Bruchteile eines Milligramms.

Zur Beschleunigung des Abbaus wurde bei einigen Versuchen mit einem Gasgemisch gearbeitet, das nur halb soviel oder sogar noch weniger H_2O -Dampf enthielt als das Ausgangsgemisch. Diese Behandlung mit bedeutend trockenerem H_2 übte jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, ein eindeutiger Beweis für die Trägheit der Reaktion. Sogar ganz trockener H_2 ergab bei diesen wochenlang behandelten Präparaten, wie mehrfach beobachtet wurde, verhältnismäßig sehr geringe Abnahmen. So wurde z. B. in einem Versuche nach 17 stündiger Behandlung im trockenen H_2 ein Gewichtsverlust von nur 3,2 mg festgestellt; das entsprach in diesem Falle einer Abnahme der O_2 -Konzentration von 0,64 auf nur 0,54% O_2 . Wurde dann das Präparat wieder im ursprünglichen H_2O -reicherem, aber immer noch unterhalb der FeO-Grenze liegenden Gasgemisch weiter behandelt, so nahm das Gewicht nach anfänglicher geringer Zunahme²⁾ trotzdem fortgesetzt weiter ab. Daraus geht hervor, daß das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Gleichwohl wurden dann die Versuche abgebrochen, weil bei einer Abnahme von 1,5 mg und weniger in 24 Stunden der vollständige Abbau, wie schon oben erwähnt, zu viel Zeit erfordert hätte.

¹⁾ Etwas Ähnliches beobachtete in neuester Zeit JELLINEK [JELLINEK u. DEUBEL, Z. Elektrochem. 35 (1929), 452] in einer Arbeit über $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ -Gleichgewichte über Pb-PbS. Auch hier war von der H_2S -Seite kein Gleichgewicht zu erzielen.

²⁾ Diese geringe Zunahme ist leicht begreiflich, wenn man bedenkt, daß durch das trockenere Gemisch hauptsächlich die äußeren Partien des Präparats an Sauerstoff stark, bis weit unter die Sättigung, verarmen. Geht man dann wieder zu dem der Sättigung näherliegenden Gemisch über, so werden zunächst die äußeren Partien wieder entsprechend dem herrschenden Sauerstoffdruck diesen aufnehmen. Erst danach kann die Abnahme aus den inneren Partien sich im Gewicht auswirken.

Im folgenden ist in Tabelle 4 ein solcher Abbauversuch in allen Etappen aufgeführt; Tabelle 5 bringt in kurzer Zusammenstellung das Endergebnis der sämtlichen Auf- und Abbauversuche.

Tabelle 4.
Abbauversuch im H_2O-H_2 -Gemisch bei $715^{\circ}C$.
Einwage: 4,8762 g Fe_2O_3 .

| Reaktionsdauer je Stufe in Stunden | Gewichtsänderung in mg | O_2 im Bodenkörper | |
|--|---------------------------|----------------------|-------|
| | | in g | in % |
| $27,7\% H_2O$ | | | |
| 14 | - 784,2 | 0,6816 | 16,66 |
| 14 | - 184,4 | 0,4972 | 12,74 |
| 45 | - 347,0 | 0,1502 | 4,22 |
| 14 | - 25,3 | 0,1249 | 3,53 |
| 37 | - 26,9 | 0,0980 | 2,795 |
| 23 | - 8,6 | 0,0894 | 2,555 |
| 46 | - 8,5 | 0,0809 | 2,32 |
| 21 | - 3,6 | 0,0773 | 2,22 |
| 22 | - 3,7 | 0,0736 | 2,12 |
| 20 | - 2,4 | 0,0712 | 2,05 |
| 22 | - 3,1 | 0,0681 | 1,963 |
| 21 | - 2,8 | 0,0653 | 1,886 |
| 41 | - 3,8 | 0,0615 | 1,777 |
| 22 | - 1,6 | 0,0599 | 1,730 |
| 41 | - 2,4 | 0,0575 | 1,663 |
| $13,7\% H_2O$ | | | |
| 4 | - 2,5 | 0,0550 | 1,593 |
| 13 | - 2,7 | 0,0523 | 1,515 |
| $27,7\% H_2O$ | | | |
| 21 | - 2,3 | 0,0510 | 1,480 |
| $13,8\% H_2O$ | | | |
| 45 | - 9,6 | 0,0414 | 1,230 |
| $27,7\% H_2O$ | | | |
| 20 | - 0,5 | 0,0409 | 1,215 |
| 21 | - 0,2 | 0,0407 | 1,209 |
| $13,9\% H_2O$ | | | |
| 44 | - 7,2 | 0,0335 | 0,976 |
| $30,0\% H_2O$ | | | |
| 18 | + 2,2 ¹⁾ | 0,0357 | 1,041 |
| $13,7\% H_2O$ | | | |
| 5 | - 1,5 | 0,0342 | 0,998 |
| $30,0\% H_2O$ | | | |
| 18 | - 0,2 | 0,0340 | 0,992 |
| 21 | + 0,1 | 0,0341 | 0,995 |
| $29,0\% H_2O$ | | | |
| 20 | - 0,9 | 0,0332 | 0,970 |
| 20 | + 0,3 ¹⁾ | 0,0335 | 0,979 |

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 243.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

| Reaktionsdauer je Stufe in Stunden | Gewichtsänderung in mg | O ₂ im Bodenkörper | |
|--|---------------------------|-------------------------------|-------|
| | | in g | in % |
| 28,0% H ₂ O | | | |
| 22 | - 0,3 | 0,0332 | 0,970 |
| 20 | - 0,2 | 0,0330 | 0,961 |
| 13,7% H ₂ O | | | |
| 22 | - 2,3 | 0,0307 | 0,895 |
| 41 | - 2,7 | 0,0280 | 0,817 |
| 6,0% H ₂ O | | | |
| 14 | - 1,6 | 0,0264 | 0,771 |
| 28,0% H ₂ O | | | |
| 22 | + 0,5 ¹⁾ | 0,0269 | 0,785 |
| Trockener H ₂ | | | |
| 13 | - 7,3 | 0,0196 | 0,573 |
| 28,0% H ₂ O | | | |
| 6 | + 1,2 ¹⁾ | 0,0208 | 0,610 |
| 13 | - 0,2 | 0,0206 | 0,604 |
| Versuch abgebrochen | | | |

Tabelle 5.
Zusammenfassung der Auf- und Abbauversuche.

| Vers.-Nr. | Vers.-Temp. °C | O ₂ -Gehalt des Bodenkörpers % aus Vers.-Wäg. | O ₂ -Gehalt des Bodenkörpers % aus Gew.kontr. | % H ₂ O | Reakt.seite | Ausg.mater. |
|--|-------------------|---|---|--------------------|-------------|--|
| Nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichts durchgeföhrte Versuche | | | | | | |
| 16 | 715 | 0,23—0,33 | — | 30,5 | R. | Fe ₂ O ₃ |
| 17 | 715 | 0,805 | — | 30,0 | R. | Fe ₂ O ₃ |
| 20 | 715 | 0,604 | — | 28,0 | R. | Fe ₂ O ₃ |
| 21 | 715 | 0,316 | — | 30,0 | R. | FeO _x (3,70% O ₂) |
| Beendete Versuche | | | | | | |
| 14 | 715 | 0,10—0,16 ²⁾ | — | 30,5 | O. | Fe |
| 19 | 715 | 0,045—0,054 | — | 27,7 | O. | Fe |
| | 715 | 0,078—0,086 | 0,066—0,074 | 27,7 | R. | FeO _x (1,41% O ₂) |
| 22 | 720 | 0,086—0,095 | — | 30,0 | O. | Fe |
| | 715 | 0,098 | — | 30,0 | O. | Fe |
| 23 | 715 | 0,083 | 0,0648 | 28,0 | O. | Fe |

Aus Tabelle 5 geht also hervor, daß die Aufbauversuche zu einem Löslichkeitswerte des O₂ in Fe von nicht mehr als etwa 0,1% führen. Die Abbauversuche gestatten allerdings nicht, diese Grenze von oben

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 243.²⁾ Bei diesem Versuch lag der H₂O-Gehalt des Gasgemisches nahe an der FeO-Grenze. Infolgedessen sind hier die Schwankungen in den Präparatgewichten relativ groß gewesen, weil durch die unvermeidlichen Schwankungen der Versuchsbedingungen die FeO-Grenze wohl zeitweilig überschritten wurde.

zu erreichen. Sie ergeben im besten Falle Werte von 0,2—0,3% O₂, die aber, wie oben ausgeführt, offensichtlich dem Gleichgewichtszustand noch nicht entsprechen. Es wurde daher eine größere Sicherheit auf folgende Weise zu erreichen versucht.

Gelingt es, das Kurvenstück *B C* (Fig. 1) durch Gleichgewichtseinstellung von oben und von unten als echte Gleichgewichtseinstellung nach Form und Lage festzulegen, so läßt sich der Schnittpunkt *A* mit der FeO-Horizontalen mit verhältnismäßig großer Sicherheit extrapolieren.

Zu diesem Zwecke wurde ein reines Fe-Präparat zunächst in einem Gemische von 28% H₂O, 72% H₂ bei 715° und danach in

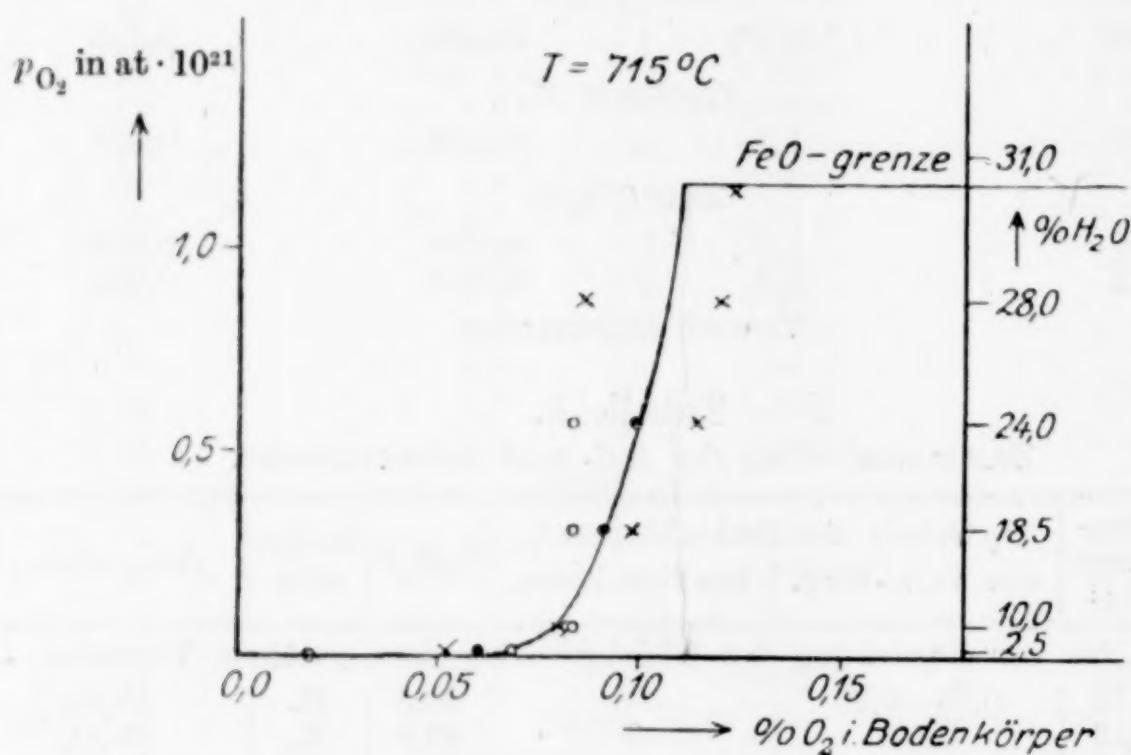


Fig. 3. × Aufbau o Abbau • Mittel.

Gemischen mit 24,0, 18,5, 10,0, 2,5% H₂O und zum Schluß in trockenem H₂ jeweils bis zur Gewichtskonstanz behandelt, so daß mit Ausnahme der ersten Einstellung die diesen Sauerstoffdrucken entsprechenden O₂-Konzentrationen von oben her eingestellt wurden. Dann wurde das gleiche Präparat mit den gleichen H₂O-H₂-Gemischen in umgekehrter Reihenfolge bei dieser Temperatur behandelt. Das Resultat ist in Tabelle 6 und in Fig. 3 wiedergegeben. Die entscheidenden Werte der drei letzten Spalten sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Aus der Figur ergibt sich, daß die O₂-Gehalte bei der Auf- und Abbaureihe auf mindestens 1,0 mg, meist aber erheblich besser übereinstimmen. Sie auf S. 239 diskutierten Fehlermöglichkeiten ergeben ziemlich genau diese Größenordnung des Fehlers. Damit

scheint uns die Gleichgewichtseinstellung bei diesen Versuchen gewährleistet zu sein.

In Anbetracht der geringen löslichen Sauerstoffmenge ist natürlich dieser Fehler verhältnismäßig groß. Aber innerhalb dieses Fehlers erscheint das Resultat gesichert. Die Extrapolation auf die FeO-Grenze ergibt $0,11 \pm 0,015\%$ O₂ als Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen bei 715° C.

Tabelle 6.

Sauerstoffdrucke von Eisen-Sauerstoff-Mischkristallen verschiedener Konzentration bei 750° C.

Ausgangspräparat: 3,2454 g Fe.

| Behandl.-Dauer in Stdn. | % H ₂ O des Gemisches | Gew. des Präparats | O ₂ -Gehalt des Bodenkörpers | | Mittelwert aus Auf- u. Abbau- vers. % O ₂ | p_{O_2} in 10^{-21} Atm. |
|----------------------------|--|-----------------------|--|--------|--|---------------------------------|
| | | | in mg | in % | | |
| Abbau | | | | | | |
| 24 | 28,0 | 3,2482 | 2,8 | 0,0862 | — | 0,87 |
| 34 | 24,0 | 3,2481 | 2,7 | 0,0832 | — | 0,57 |
| 20 | 18,5 | 3,2481 | 2,7 | 0,0832 | — | 0,305 |
| 22 | 10,0 | 3,2481 | 2,7 | 0,0832 | — | 0,0707 |
| 65 | 2,5 | 3,2476 | 2,2 | 0,0678 | — | 0,0038 |
| 48 | tr. H ₂ | 3,2460 | 0,6 | 0,0185 | — | — |
| Aufbau | | | | | | |
| 49 | 2,5 | 3,2471 | 1,7 | 0,052 | 0,060 | 0,0038 |
| 18 | 10,0 | 3,2480 | 2,6 | 0,080 | 0,082 | 0,0707 |
| 28 | 18,5 | 3,2486 | 3,2 | 0,098 | 0,091 | 0,305 |
| 30 | 24,0 | 3,2491 | 3,7 | 0,114 | 0,099 | 0,57 |
| 26 | 28,0 | 3,2493 | 3,9 | 0,120 | — | 0,87 |
| 20 | 30,8 | 3,2494 | 4,0 | 0,123 | — | 1,14 |

Diskussion der Ergebnisse.

Der von uns gefundene Löslichkeitswert des Sauerstoffs im Eisen bei 715° C von rund 0,11% ist zwar etwas höher als der aus den Beobachtungen am technischen Eisen erschlossene Wert von der Größenordnung 0,05%, der sich im wesentlichen auf metallographische Beobachtungen oder vermutete Zusammenhänge zwischen O₂-Gehalt und physikalischen Eigenschaften gründet. Wir halten unsere Methode innerhalb der angegebenen Fehlergrenze für sicherer.

Andererseits bleibt unser Wert bedeutend hinter den zu Beginn erwähnten Zahlen von MATSUBARA, EASTMAN und EVANS, SCHENCK und DINGMANN (l. c.) zurück. Beim Vergleich unseres Wertes mit den aus den Abbaukurven erhaltenen viel größeren der genannten Autoren erhebt sich die Frage, wie diese Unstimmigkeit zu erklären

ist. Der Hauptgrund für die hohen Löslichkeitswerte dieser Forscher ist offenbar darin zu suchen, daß bei ihren mit ruhenden Gasgemischen durchgeführten Versuchen solche Zustände der Gasphase, die sich wegen allzu geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr meßbar änderten, als Gleichgewichtszustände angesprochen wurden, während sie es in Wirklichkeit nicht waren. Wir glauben gezeigt zu haben, daß selbst bei großem Abstand von der Gleichgewichtslage, Einwirkung strömenden trockenen Wasserstoffes auf lange Zeit erhitzte Bodenkörper aus viel Fe und wenig O₂, die zum Gleichgewicht führende Reaktion äußerst langsam verläuft und, wenn überhaupt, erst nach wochenlanger Einwirkung den Gleichgewichtszustand erreicht. Es ist klar, daß die Erreichung des Gleichgewichtes um so längere Zeit in Anspruch nehmen wird, je näher die Zusammensetzung des Gasgemisches der Fe-FeO-Grenze liegt. Das Abbiegen der Abbaukurven der genannten Autoren von der FeO-Horizontalen bei noch beträchtlichen O₂-Gehalten, aus dem auf Mischkristallbildung bis zu diesen O₂-Gehalten geschlossen wurde, erklärt sich demnach durch mangelnde Gleichgewichtseinstellung.

SCHENCK und DINGMANN¹⁾ haben dann versucht, Mischkristalle mit hohem O₂-Gehalt mit Hilfe von CO-CO₂-Gemischen durch Aufbau herzustellen. Jedoch sind diese Versuche mit einem prinzipiellen Fehler behaftet insofern, als die Autoren reines CO₂ auf reines Fe bis zur konstant bleibenden Zusammensetzung der Gasphase einwirken ließen. Bei dieser Arbeitsweise muß sich notwendig anfänglich Oxyd als selbstständige Phase, nicht als Mischkristall bilden. Ob das so entstandene Oxyd weiterhin in das Eisen hineindiffundiert und einen homogenen Mischkristall bildet, erscheint bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in das Eisen äußerst fraglich. SCHENCK und DINGMANN sehen den Beweis für die erfolgte Mischkristallbildung darin, daß die Gasphase über dem endgültigen Bodenkörper zu geringeren CO₂-Gehalten gelangt, als die der Fe-FeO-Grenze entsprechen.

SCHENCK und DINGMANN geben aber selbst an, daß die Reaktion noch nicht ganz beendet, also das Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht war. Weiter liegen einige der angeführten Werte, so besonders Versuch I, 3 und 4 (l c. S. 247) offensichtlich innerhalb der Versuchsfehler auf der Fe-FeO-Grenze.

Im ganzen genommen, halten wir mit Rücksicht auf die von SCHENCK angegebene Fehlergrenze der Fe-FeO-Grenze einerseits, und

¹⁾ SCHENCK u. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 239.

den aus seinen Angaben ersichtlichen Fehler der Gasanalysen andererseits die doch nur recht geringe Unterschreitung der Grenze für nicht voll erwiesen.¹⁾

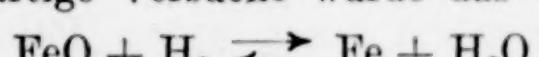
Es seien noch einige Bemerkungen über die Form der Sauerstoffdruck-Konzentrationskurve in dem allerdings kleinen Eisen-Sauerstoff-Mischkristallgebiet angeschlossen. Läßt man die vielfach vermutete Analogie der festen Lösungen mit den flüssigen gelten, so würde man gemäß dem HENRY'schen Gesetze Proportionalität zwischen dem Sauerstoffdruck und der Sauerstoffkonzentration erwarten. Wenn auch der in Fig. 3 wiedergegebenen Kurve keine große Genauigkeit zuzuschreiben ist, so zeigt sie doch deutlich, daß von einer Proportionalität keine Rede sein kann. Schon bei wenig abnehmender Konzentration fällt der anfängliche Druck ganz bedeutend, während die weniger konzentrierten Mischkristalle einen wenig veränderlichen, sehr geringen Sauerstoffdruck aufweisen. Dieser Verlauf der Kurve ist dem aus Figg. 1 und 2 der soeben erwähnten Arbeit von SCHENCK und DINGMANN (1 c.) zu folgernden genau entgegengesetzt. Andererseits läßt sich die von uns gefundene Konzentrationsabhängigkeit des Druckes nach OSTWALD²⁾ ohne weiteres durch die Annahme eines Dissoziationsgleichgewichtes des gelösten Gases deuten. Als solches kommt naturgemäß in erster Linie in Frage das Gleichgewicht



Nach den Ausführungen von OSTWALD und nach unseren Versuchen müßte das Gleichgewicht stark nach der FeO-Seite verschoben sein, was ohne weiteres verständlich erscheint.

Zusammenfassung.

1. Es wurde aus Gleichgewichtsversuchen in strömenden H₂-H₂O-Dampfgemischen die Löslichkeit des Sauerstoffes im festen Eisen bei 715° durch Wägung zu 0,11 ± 0,015% bestimmt.
2. Die Konzentrationsabhängigkeit des Sauerstoffdruckes der Eisen-Sauerstoffmischkristalle wurde in ihrem wesentlichen Verlauf festgestellt und begründet.
3. Durch gleichartige Versuche wurde das Gleichgewicht



für die gleiche Temperatur in guter Übereinstimmung mit SAINTE-CLAIRES DEVILLE und CHAUDRON annähernd festgelegt.

¹⁾ Vgl. hierzu die Anmerkung bei der Korrektur S. 225.

²⁾ OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chem. Bd. II, 1, S. 561 (2. Aufl.).

4. Es wurde die Widerstandsfähigkeit und die Gewichtskonstanz verschiedener Schiffchenmaterialien in trockenem H₂ und H₂-H₂O-Gemischen bei höheren Temperaturen untersucht.

Für die Untersuchung standen uns Mittel der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung, für deren Bereitstellung auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Dem Direktor des Institutes für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Herrn Prof. Dr. R. RUER, sind wir für wertvolle Ratschläge, wie für die Überlassung der Hilfsmittel des Institutes zu großem Danke verpflichtet.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule, 25. Juli 1929.

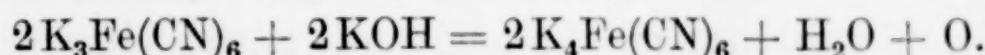
Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1929.

**Potentiometrische Titrationen
mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. I.
Vanadium und Hydrosulfit.**

Von CARLOS DEL FRESNO und LUIS VALDÉS.

Mit 4 Figuren im Text.

Es ist schon lange bekannt, daß Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung eine stark oxydierende Wirkung besitzt:



Von mehreren Forschern¹⁾ sind Methoden vorgeschlagen, um verschiedene Stoffe mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in alkalischer Lösung zu bestimmen, bei denen fast immer empfohlen wird, einen großen Überschuß (bis fünfzehnmal die erforderliche Menge) von Kaliumferricyanid anzuwenden, und das entstandene Ferrocyanid nach der Trennung der gebildeten Oxydationsprodukte mit Permanganat nach HAËN zu titrieren. Direkte Bestimmungen findet man wenige in der Literatur, weil es meistens an einem geeigneten Indikator fehlt. Aber das elektrochemische Potential kann gerade in diesen Fällen sehr gute Dienste leisten, und deshalb haben wir uns dafür entschieden, die Möglichkeit der direkten Anwendung von Ferricyankaliumlösung als Titrierflüssigkeit im alkalischen Mittel allgemein zu studieren.

Bis jetzt liegen in der Literatur nur potentiometrische Titrationen von Chrom und Cer²⁾ vor. Wir haben mehrere neue Methoden studiert, und jetzt soll über eine Vanadium- und Hydrosulfitbestimmung berichtet werden.

Als Titrierflüssigkeit haben wir stets eine 0,1 m-Ferricyankaliumlösung verwendet, die durch Lösen der Einwage von zweimal umkristallisiertem, bei 100° getrocknetem MERCK'schen Salz pro analysi hergestellt wurde. Diese Lösung wurde jodometrisch nach

¹⁾ H. BECKURTS, Maßanalyse, S. 688 ff.

²⁾ F. L. HAHN, Z. angew. Chem. 40 (1927), 349; O. TOMICEK, Rec. Trav. Pays-Bas 46 (1925), 410.

MÜLLER und DIEFENTHÄLER¹⁾ titriert und übereinstimmend 0,1-m gefunden.

Die Messungen wurden nach der POGGENDORFF'schen Methode mit einem OSTWALD'schen Dekadenrheostat und einem Capillarelektrometer als Nullinstrument in der üblichen Weise ausgeführt. Als Vergleichselektrode wurde eine Normal-Kalomelelektrode benutzt, und die Verbindung mit der Indikatorelektrode (ein Platinblech) erfolgte durch einen mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung gefüllten Heber. Es wurde stets im Stickstoffstrom gearbeitet, da die zu titrierenden alkalischen Lösungen von V-[4] und Hydrosulfit sehr luftempfindlich sind. Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen und mußte eine rotglühende Kupferspirale passieren und noch mit alkalischen Pyrogallol- und Hydrosulfatlösungen gewaschen werden, um ihn von einer minimalen Menge von Sauerstoff zu befreien. Die zu untersuchende Lösung wurde mittels eines Glasstabes, der durch einen kleinen Elektrometer angetrieben war, gerührt.

Titrationen von Vanadium-[4]-Lösungen.

Wir haben uns erst eine Vanadylsulfatlösung hergestellt, indem wir vom KAHLBAUM'schen Ammonium-Metavanadat ausgingen, das nach VANINO²⁾ gereinigt und im Trockenschrank bei 40° getrocknet wurde. Ein abgewogener Teil wurde geäugt und damit in V_2O_5 umgewandelt, um das Verhältnis $2NH_4VO_3/V_2O_5$ zu bestimmen; als Mittelwert dreier Versuche erhielten wir 77,41% für den Pentoxydgehalt des Ammonium-Metavanadats, statt 77,78%. Von diesem Resultat ausgehend, wurden 11,755 g des Salzes eingewogen, mit 27 cm³ H_2SO_4 ($D = 1,84$) versetzt und dann mit etwa 500 cm³ Wasser verdünnt. Die Lösung wurde gekocht und mittels SO_2 zum Vanadylsulfat reduziert, wobei die Farbe sich in grün und dann in blau wandelte. Noch vorhandenes SO_2 wurde mittels eines CO_2 -Stromes aus der Lösung ausgetrieben, und nach dem Erkalten wurde die Lösung bis zum Liter mit Wasser verdünnt und mit 0,1 n-KMnO₄ — das gegen Natriumoxalat potentiometrisch³⁾ eingestellt war — potentiometrisch nach MÜLLER⁴⁾ titriert. 20 cm³ VOSO₄ verbrauchten 20,26 cm³ 0,09854 n-KMnO₄, d. h. 19,96 cm³ 0,1 n-KMnO₄.

¹⁾ E. MÜLLER u. O. DIEDENTHÄLER, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 418.

²⁾ L. VANINO, Präparative Chemie, Anorg. Teil, 3. Aufl., S. 672.

³⁾ CARLOS DEL FRESNO, Z. Elektrochem. **31** (1925), 199; An. Soc. Españo. Fis. Quim. **23** (1925), 231.

⁴⁾ ERICH MÜLLER u. H. JUST, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 155.

Als Alkalisierungsmittel wurden Lösungen von NaOH, NH₃, Na₂CO₃ und Na₂B₄O₇ benutzt.

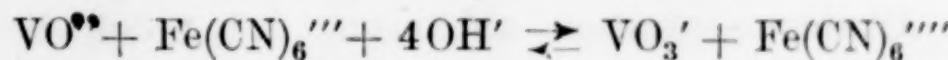
Die Resultate einiger Versuche sind im folgenden numerisch und graphisch dargestellt. Für die graphische Darstellung dienen in der üblichen Weise die cm³-Titerlösungen als Abszissen, die gegen die Normal-Kalomelelektrode gemessenen Spannungsdifferenzen der Indikatorelektrode als Ordinaten.

Tabelle 1.

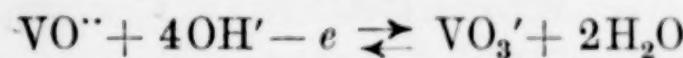
| Nr. | t° | Zusammensetzung der Lösung. | | | | Volumina in cm ³ | Kurve in Fig. 1 | Gef. | ‰ Fehler |
|-----|----|-----------------------------|---------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------|-------------|
| | | VOSO ₄ | 10 n- NaOH | 2 n- Na ₂ CO ₃ | konz. NH ₄ OH | | | | |
| 3 | 20 | 20 | 20 | — | — | 60 | (a) | 19,83 | - 0,85 |
| 5 | 70 | 20 | 30 | — | — | 50 | — | 19,96 | - 0,20 |
| 8 | 70 | 20 | — | — | 10 | — | (c) | 19,99 | - 0,05 |
| 11 | 70 | 20 | — | 40 | — | 40 | (b) | 19,94 | - 0,30 |
| 14 | 70 | 20 | 2,2 | — | — | 28 | (d) | 19,95 | - 0,25 |
| 16 | 20 | 15 | 20 | — | — | 65 | — | 14,92 | - 0,53 |
| 17 | 20 | 20 | 20 | — | — | 60 | — | 19,92 | - 0,40 |
| 18 | 70 | 20 | 15 | — | — | 65 | — | 19,94 | - 0,30 |
| 19 | 70 | 30 | 20 | — | — | 50 | — | 29,92 | - 0,26 |
| 20 | 70 | 30 | 10 | — | — | 60 | — | 29,88 | - 0,40 |
| 21 | 70 | 10 | — | 30 | — | 60 | — | 9,94 | - 0,60 |
| 22 | 70 | 20 | — | 40 | — | 40 | — | 19,88 | - 0,60 |
| 23 | 70 | 10 | — | — | 10 | — | — | 9,96 | - 0,40 |
| 24 | 70 | 20 | — | — | 15 | — | — | 19,94 | - 0,30 |

* pH im Äquivalenzpunkt bei 70° = 8,91. Die Potentiale bei diesem Versuch stellen sich am Ende der Titration langsam ein, so daß man nach jeder Zugabe von 0,1 cm³ Titerlösung etwa 10 Minuten abwarten muß.

Die Reaktion kann durch folgendes Schema



dargestellt werden, ihre Teilvergänge sind:



Vor dem Potentialsprung werden die Potentiale durch die Formel

$$E = E_0 + \frac{0,0002 T}{1} \log \frac{[\text{VO}_3']}{[\text{VO}^{**}][\text{OH}']}^4$$

gegeben. Man kann leicht ersehen, daß die Potentiale nicht nur von dem Verhältnis [VO₃']/[VO^{**}] abhängig sind, sondern auch von [OH'], so daß die Titrationskurven bei zunehmendem OH'-Gehalt nach den negativen Potentialen sich verschieben müssen. In der Tat findet man, daß der Verlauf der Kurven vor dem Potential-

sprung von der OH'-Konzentration stark abhängig ist, genau wie es die Theorie erfordert (vgl. Fig. 1). Der Potentialsprung tritt genau im Äquivalenzpunkt nach Gleichung (a) auf.

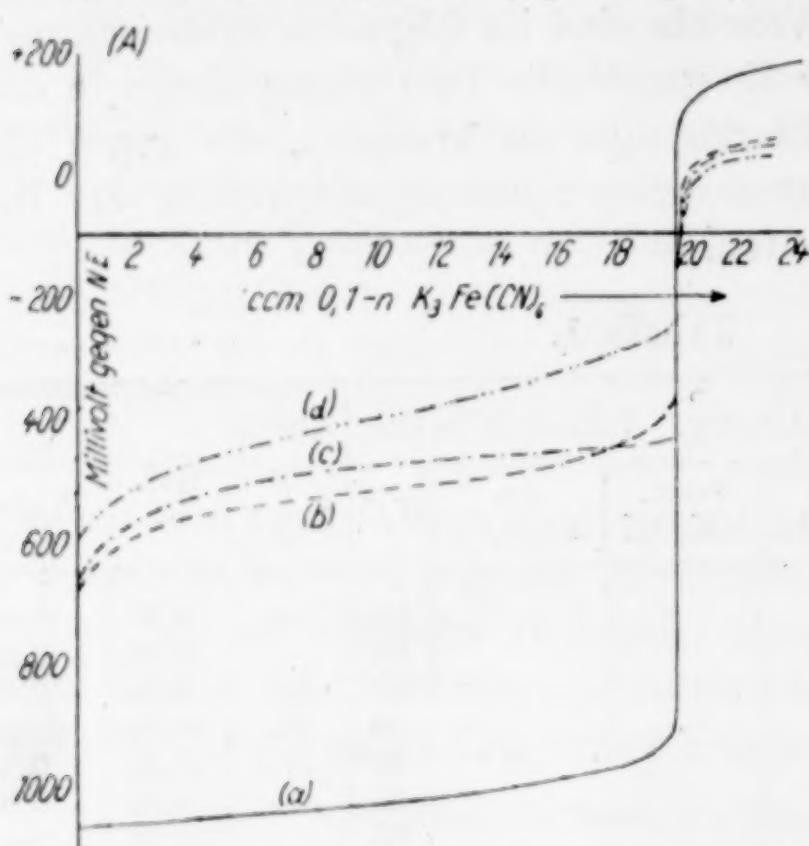


Fig. 1.

(a) — NaOH, (b) --- CO₃Na₂, (c) -·- NH₄OH,
(d) ····· B₄O₇Na₂.

Wenn man als Alkalisierungsmittel Natriumhydroxyd benutzt, kann man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten; wenn aber mit NH₃-Lösung, Na₂CO₃ oder Na₂B₄O₇ alkaliert wird, muß unbedingt bei höherer Temperatur (70°) gearbeitet werden, denn nur bei dieser Temperatur stellen sich die Potentiale auf einen konstanten Wert schnell genug ein. In der Nähe

des Potentialsprunges entfärbt sich die VO²⁺-Lösung vollständig.
Nach dem Potentialsprung gehorchen die Potentiale der Formel

$$E = E_0 + \frac{0,0002}{1} T \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6''']}{[\text{Fe}(\text{CN})_6''']}$$

und müssen nur vom Verhältnis [Fe(CN)₆''']/[Fe(CN)₆'''] abhängig sein. In der Tat findet man experimentell, daß diese Potentiale von der Alkalikonzentration abhängen, d. h., daß bei höherem Alkaligehalt die Kurven nach dem Potentialsprung sich nach dem positiveren Potentiale verschieben. Es war schon bekannt¹⁾, daß die Potentiale Ferricyanid-Ferrocyanid nicht allein vom Verhältnis der Konzentrationen beider Substanzen, sondern auch von deren Gesamtbetrag abhängen und bei gleichem Verhältnis positiver werden, wenn die Gesamtkonzentration steigt. Der Grund liegt darin, daß die Dissoziation von Ferrocyanid mit der Verdünnung stärker fortschreitet als die von Ferricyanid. Bei Gegenwart von Alkalimetallionen, die die Dissoziation des Alkalihydroxyds liefern — im Sinne der klassischen Theorie — kehrt die Dissoziation des

¹⁾ LEWIS u. SARGENT, Am. Chem. So. **31** (1909), 355; E. MÜLLER, Z. phys. Chem. **88** (1914), 46; I. M. KOLTHOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **110** (1920), 143.

Ferrocyanids schneller als die des Ferricyanids zurück, so daß bei höheren Alkalikonzentrationen das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}]$ zunimmt bei gleichem [Ferricyanid]/[Ferrocyanid]-Verhältnis, und dann die Potentiale höher liegen.

Gleichzeitige Bestimmung von Vanadium und Chrom.

Wir haben versucht, Vanadium und Chrom in alkalischer Lösung gleichzeitig zu bestimmen, indem wir hofften, daß bei dem Ende der Vorgänge $V\text{-}[4] \rightarrow V\text{-}[5]$ und $Cr\text{-}[3] \rightarrow CrO_4^{2-}$ zwei Sprünge in der Titrationskurve auftreten würden. In der Tat findet man wohl experimentell zwei Sprünge, aber in quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung nicht gut, denn der erste Sprung tritt zu früh auf. In der Fig. 2 werden die Resultate zweier Titrationen von 5 cm^3 Vanadylsulfatlösung + 5 cm^3 decinormaler Chromisulfatlösung + 50 cm^3 50%ig. NaOH bei 70° graphisch dargestellt. Man kann ersehen, daß bei (A) und (B) zwei Sprünge auftreten: der erste zu früh, der zweite dagegen genau am Ende der Titration der Summe beider Elemente. Wir werden die quantitative Seite bei anderer Gelegenheit eingehend untersuchen.

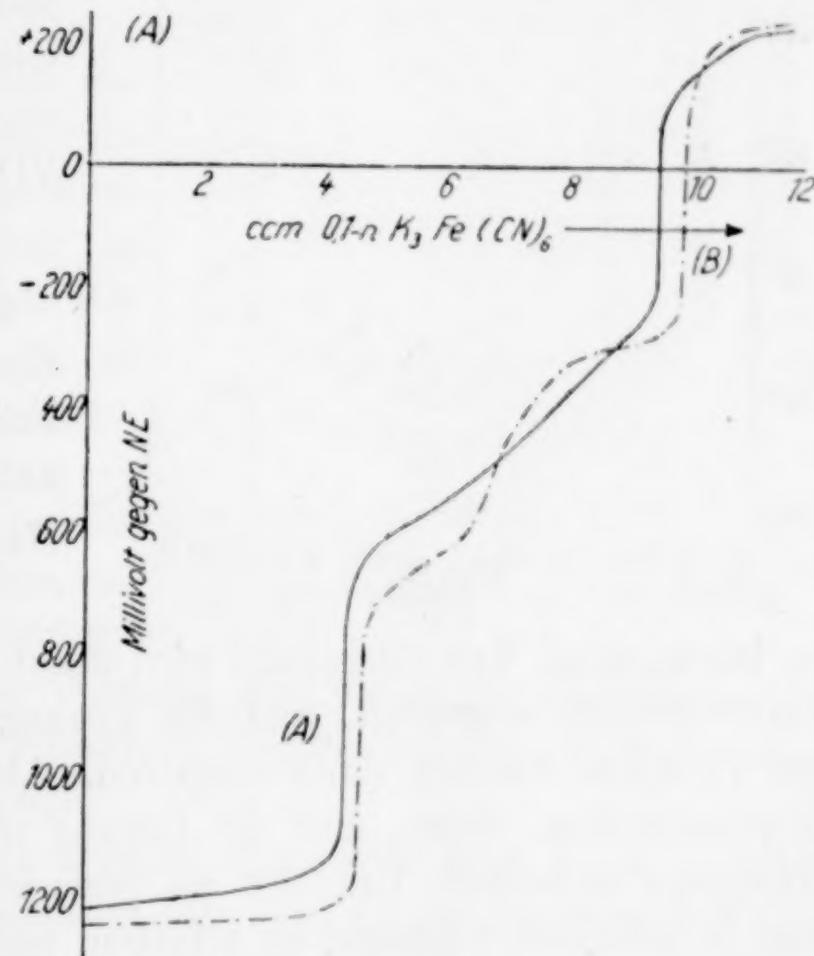


Fig. 2.

Titration von Kaliumferricyanid mit Vanadylsulfat.

Die umgekehrte Titration liefert auch gute Resultate. Da man die alkalische Lösung von Ferricyanid nicht ohne Zersetzung zum Sieden bringen darf, muß man sie im Vakuum bei etwa $50-60^\circ$ erwärmen, und so entwickelt sich die gelöste Luft. Als Beispiel sei in Fig. 3 die bei der Titration bei 20° von 20 cm^3 Ferricyankaliumlösung (0.1-n) + 20 cm^3 20%ig. NaOH + 60 cm^3 H_2O erhaltene Titrationskurve gegeben.

Wie man sieht, ist die quantitative Übereinstimmung auch sehr gut und der Potentialsprung bedeutend groß, wie bei der direkten Titration. Da die Vanadylsulfatlösung sehr haltbar ist, so kann

diese Titration Anwendung finden, indem Stoffe, die nur durch einen Überschuß von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung oxydiert werden, mit einer bekannten Menge Ferricyanid versetzt werden und dann das überschüssige Ferricyanid mit VOSO_4 titriert wird.

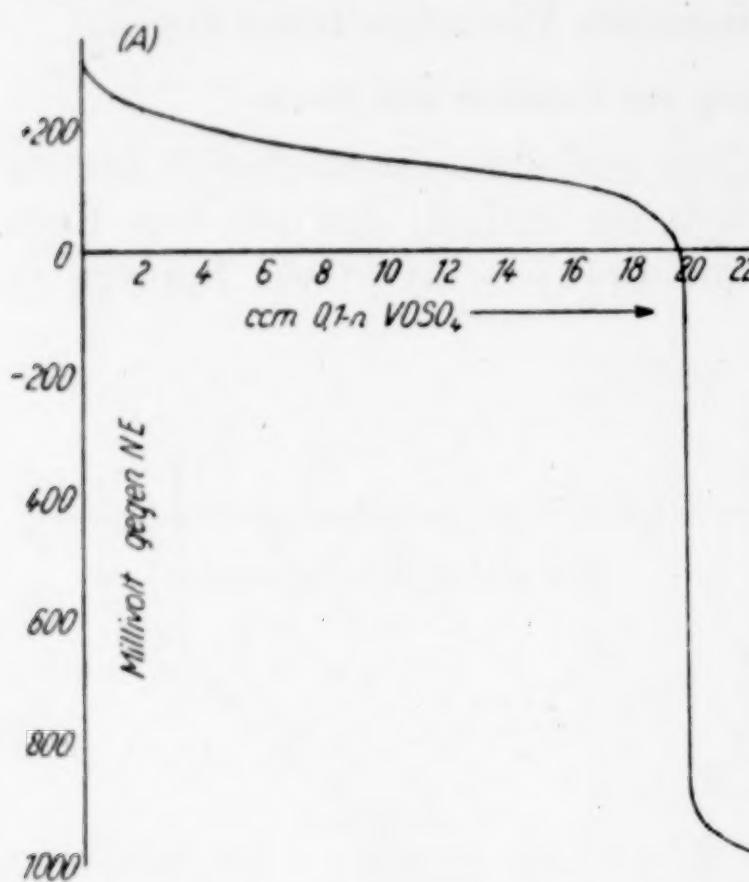
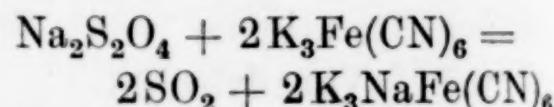


Fig. 3.

Titration von Hydrosulfit.

EKKER hat vorgeschlagen¹⁾, Hydrosulfit mit Ferricyankaliumlösung nach der Reaktion



zu bestimmen. Der Endpunkt wird durch Ferrosulfat (Bildung von Turnbullsblau) angezeigt, und die Lösung muß deshalb am Ende der Titration deutlich sauer reagieren. Aber dann zersetzt sich die hydroschweflige Säure, und die Lösung trübt sich durch den entstandenen Schwefel. Um dies zu vermeiden, wird es vorteilhafter sein, in alkalischer Lösung zu arbeiten, weshalb wir uns entschieden haben, die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Ferricyanid im alkalischen Mittel potentiometrisch zu verfolgen.

Tabelle 2.

| Nr. | t° | g in Hydro- sulfit | Zusammensetzung der Lösung. Volumina in cm^3 | | | | Aus- gegeben cm^3 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ | Kurve in Fig. 4 | $\%$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Hydro- sulfit | Differenz bis $79,92\%$ |
|-----|-------------|--------------------------|--|----------------------------------|---|----------------------|--|-----------------------|---|-------------------------------|
| | | | 10 n- NaOH | 2 n- Na_2CO_3 | m- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | H_2O | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 25 | 20 | 0,1303 | 5 | — | — | 95 | 11,95 | (d) | 79,78 | - 0,14 |
| 26 | 60 | 0,1367 | 5 | — | — | 95 | 12,50 | — | 79,55 | - 0,37 |
| 27 | 20 | 0,1608 | — | 5 | — | 40 | 14,74 | (b) | 79,75 | - 0,17 |
| 28 | 20 | 0,1516 | — | — | 20 | 80 | 13,84 | (c) | 79,42 | - 0,50 |
| 29 | 20 | 0,1591 | — | — | — | 100 | 14,55 | (a) | 78,94 | - 0,98 |

¹⁾ EKKER, Rec. Trav. Pays-Bas 13 (1894), 36.

Wir sind vom KAHLBAUM'schen Hydrosulfit pro analysi ausgegangen, dessen Gehalt an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durch die Methoden von ORLOFF¹⁾ und DE BACHO²⁾ bestimmt wurde. Durch die erste Methode fand man 80,00%, durch die zweite 79,84% und im Mittel 79,92%.

Die Titrationen wurden stets im Stickstoffstrom ausgeführt; die unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Resultate sind in Tabelle 2 und in den Kurven der Fig. 4 zusammengestellt.

Der Einfluß der Alkalität auf den Verlauf der Titrationskurven ist aus der Fig. 4 ohne weiteres ersichtlich, wenn auch nicht so bedeutend wie in dem Fall des Vanadiums. Die Resultate in quantitativer Hinsicht sind gut.

Am Ende der Titration — nach dem Potentialsprung — kehrt das Potential langsam zurück, und die Lösung entfärbt sich, was wohl durch die Wirkung des durch die Reaktion entstandenen SO_2 auf das Ferricyanid verursacht wird, entgegen den Meinungen anderer Autoren.³⁾

Bei dieser Gelegenheit danken wir Herrn Prof. B. A. BUYLLA vom organischen Laboratorium an hiesiger Universität für die freundliche Überlassung einer Stickstoffbombe.

¹⁾ ORLOFF, Journ. d. russ. phys. Chem. Ges. **36** (1904), 1311. Zitiert nach LUNGE-BERL, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III. Bd.

²⁾ DE BACHO, Z. analyt. Chem. **61** (1922), 209.

³⁾ Vgl. LUNGE-BERL, l. c. S 887.

Oviedo (Spanien), Anorganisches Laboratorium der Universität,
April 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1929.

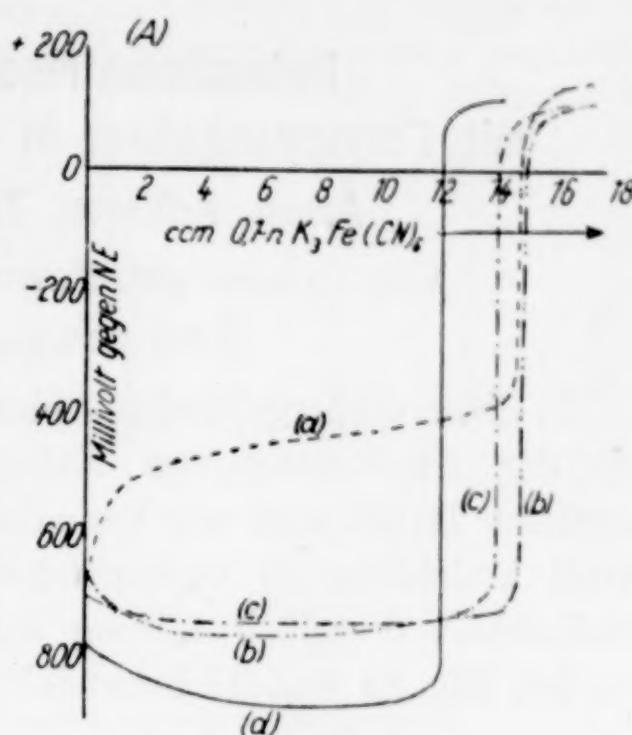


Fig. 4.
Kurve (a) ohne, Kurve (b) Na_2CO_3 ,
,, (c) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, „ (d) NaOH

**Potentiometrische Titrationen
mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. II.
Arsen, Antimon, Zinn und Thallium.**

Von CARLOS DEL FRESNO und LUIS VALDÉS.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ wurde über die Möglichkeit der Anwendung von Kaliumferricyanidlösung auf potentiometrische Titrationen von Vanadium und Hydrosulfit in alkalischem Mittel berichtet. In vorliegender Arbeit soll die Frage der Anwendbarkeit derselben Lösung auf die potentiometrische Titration von Sn, Sb, As und Tl behandelt werden.

Bestimmung von As, Sb und Sn.

Von PALMER²⁾ wurde vorgeschlagen, diese Elemente auf die Weise zu bestimmen, daß man sie erstens mittels eines Überschusses von Kaliumferricyanidlösung im alkalischen Mittel oxydiert und dann — nach der Trennung der entstandenen Oxydationsprodukte — das gebildete Kaliumferrocyanid mit KMnO₄ von HAËN titriert. Wir haben es für interessant gehalten, die Anwendbarkeit dieser Reaktion auf die potentiometrische Titration direkt zu studieren, die Resultate unserer Versuche werden in der vorliegenden Abhandlung gegeben.

Bei der Sn-[2]-Bestimmung muß unbedingt im Stickstoffstrom gearbeitet werden, und die dafür benutzte Apparatur war die schon bei der V-Bestimmung beschriebene. As-[3]- bzw. Sb-[3]-Lösungen sind an der Luft ohne weiteres titrierbar.

Wir haben uns erst etwa 0,1 n-Lösungen von SnCl₂, AsO₃Na₃ und SbCl₃ hergestellt. Durch jodometrische Titration haben sie sich als 0,1060-n, 0,0970-n und 0,0975-n erwiesen.

Die Resultate einiger potentiometrischen Titrationen sind numerisch und graphisch in Tabelle 1 und Fig. 1 dargestellt.

¹⁾ CARLOS DEL FRESNO u. LUIS VALDÉS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 251.

²⁾ PALMER, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 317.

Tabelle 1.

| Nr. | t° | Zusammensetzung der Lösung. Volumina in cm^3 | | | | | An- wesend cm^3 | Ge- funden cm^3 | % Fehler |
|-----|-------------|--|-----------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| | | SnCl_2 ¹⁾ | SbCl_3 | $\text{As}(\text{ONa})_3$ | 50% NaOH | H_2O | | | |
| 4 | 20 | 10 | — | — | 12 | 78 | 10,60 | 10,55 | - 0,50 |
| 5 | 70 | 10 | — | — | 40 | — | 10,60 | 10,55 | - 0,50 |
| 7 | 20 | 15 | — | — | 10 | 75 | 15,68 | 15,63 | - 0,32 |
| 8 | 20 | 20 | — | — | 15 | 65 | 20,56 | 20,51 | - 0,24 |
| 10 | 70 | — | 8 | — | 42 | — | 7,80 | 7,77 | - 0,38 |
| 11 | 70 | — | 10 | — | 40 | — | 9,75 | 9,75 | ± 0,00 |
| 12 | 70 | — | 10 | — | 40 | — | 9,75 | 9,73 | - 0,20 |
| 17 | 70 | — | — | 10 | 20 | 20 | 9,70 | 9,68 | - 0,20 |
| 18 | 70 | — | — | 8 | 42 | — | 7,76 | 7,73 | - 0,38 |
| 19 | 70 | — | — | 10 | 40 | — | 9,70 | 9,67 | - 0,30 |
| 20 | 70 | — | — | 10 | 40 | — | 9,70 | 9,68 | - 0,20 |

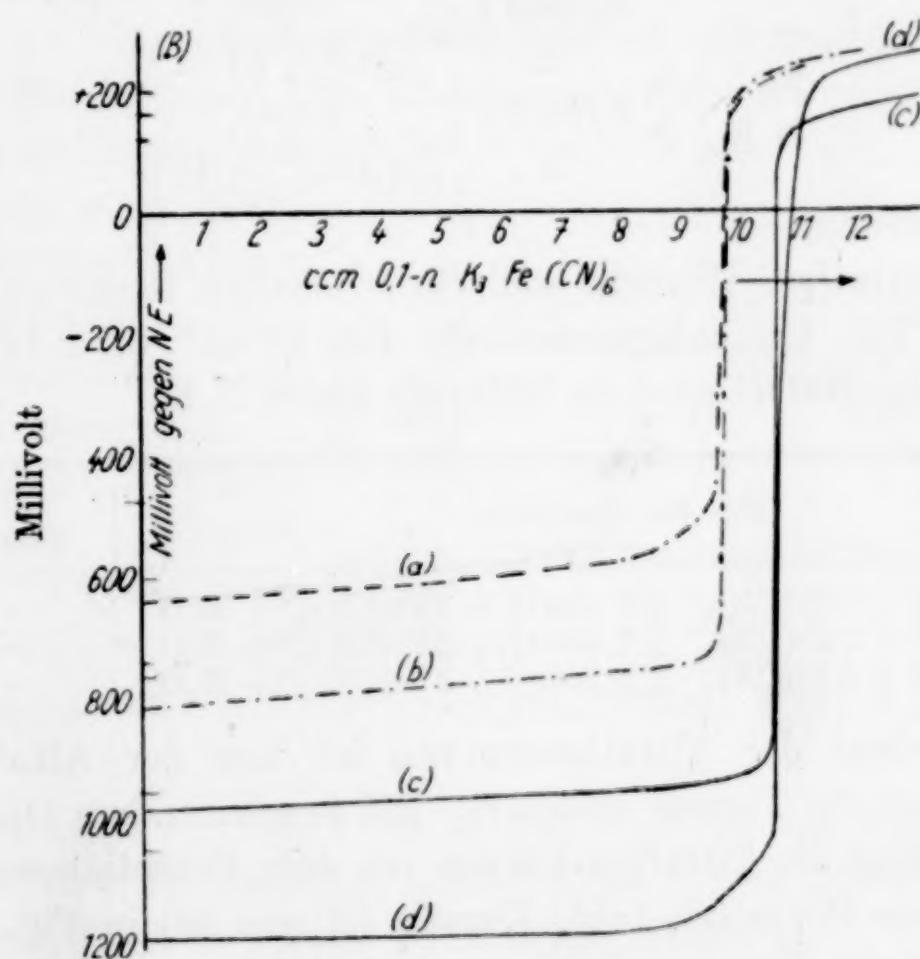
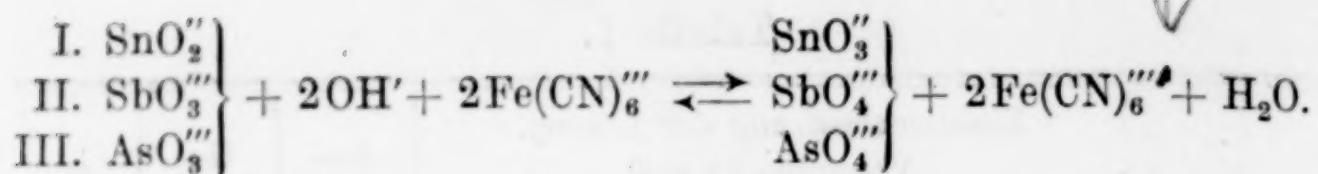


Fig. 1. — As, ··· Sb, — Sn.

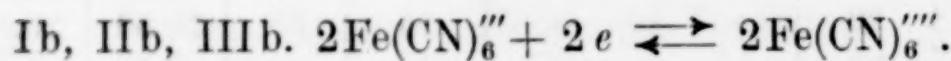
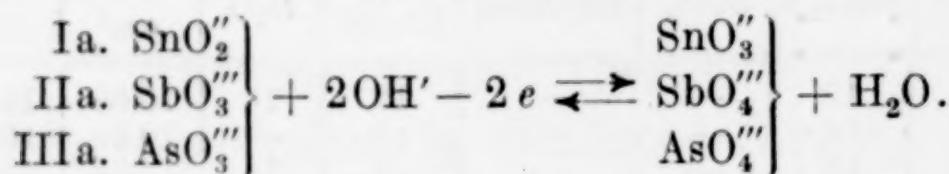
Die Versuche 4, 5, 11 und 19 entsprechen den Kurven (c), (d) (b) und (a) der Fig. 1.

Die Reaktionen können durch die folgenden Schemata gedeutet werden:

¹⁾ Da die SnCl_2 -Lösung sehr luftempfindlich ist, wurde jedesmal vor dem Gebrauch ihr Titer jodometrisch eingestellt, die erhaltenen Werte sind unter der Spalte Anwesend in $0,1\text{-n } \text{cm}^3$ angegeben.



Als ihre Teilvergänge sind folgende Reaktionen zu betrachten:



Vor dem Potentialsprung können die Potentiale durch die Formeln

$$E_1 = E_{01} + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{[\text{SnO}_3'']}{[\text{SnO}_2''][\text{OH}']^2}$$

$$E_2 = E_{02} + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{[\text{SbO}_4''']}{[\text{SbO}_3'''][\text{OH}']^2}$$

$$E_3 = E_{03} + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4''']}{[\text{AsO}_3'''][\text{OH}']^2}$$

berechnet werden.

In quantitativer Hinsicht sind die erhaltenen Resultate sehr befriedigend. Die Umschlagspotentiale für 10 cm³ 0,1-n Lösung + 40 cm³ 50%ig. NaOH sind in Millivolt gegen N.E.:

| Für die Reaktion | Millivolt gegen N.E. |
|--|-------------------------|
| $\text{SnO}_2'' + 2\text{OH}' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6''' \rightleftharpoons \text{SnO}_3'' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{H}_2\text{O}$ | - 450 |
| $\text{SbO}_3''' + 2\text{OH}' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6''' \rightleftharpoons \text{SbO}_4''' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{H}_2\text{O}$ | - 254 |
| $\text{AsO}_3''' + 2\text{OH}' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6''' \rightleftharpoons \text{AsO}_4''' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{H}_2\text{O}$ | - 160 |

Der Verlauf der Titrationskurven ist von der Alkalität abhängig, wie es die Theorie erfordert. Bei zunehmendem OH'-Gehalt verschieben sich die Titrationskurven vor dem Potentialsprung nach dem negativen Potentiale [vgl. Kurven (c) und (d) in Fig. 1].

Beim Vermischen von SnCl₂- und NaOH-Lösung färbt sich die erhaltene Lösung bräunlich unter Sn-Abscheidung, besonders bei größerem Alkalitätsgrad. Ein Teil des Sn⁺⁺ wird durch den Rest zu Sn⁺⁺⁺ oxydiert, und der andere Teil reduziert sich bis zu metallischem Sn, aber die quantitativen Verhältnisse werden dadurch nicht verändert, und die Resultate sind — bei strengem Luftabschluß — auch gut.

Nach dem Potentialsprung — wie schon bei Vanadium erörtert worden ist — verschieben sich auch die Titrationskurven bei Ver-

änderung des Alkalitätsgrades, obwohl das Potential des Prozesses $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ von der Alkalität unabhängig sein sollte.

Titration von Tl⁺-Lösungen.

BROWNING und PALMER¹⁾ haben vorgeschlagen, Tl⁺ auf folgende Weise zu bestimmen. Sie fügen zu einer Tl⁺-Lösung (Vol. etwa 100 cm³) einen bekannten Überschuß von Kaliumferricyanidlösung und KOH-Lösung zu, und — nach Filtrieren des entstandenen Tl_2O_3 durch ein Asbestfilter und Sauermachen der Lösung mittels SO_4H_2 — titrieren sie das gebildete Ferrocyanid mit KMnO_4 .

Wir haben gesucht, die Reaktion zwischen Tl⁺- und Ferricyanidlösung potentiometrisch zu verfolgen, und haben zu diesem Zweck uns zuerst eine etwa 0,1-n Lösung von TlNO_3 — vom KAHLBAUM'schen Salz ausgehend — hergestellt, deren Tl-Gehalt gravimetrisch als TlJ ermittelt wurde, und als Normalität der Lösung wurde 0,0995 gefunden. Da Tl⁺-Lösungen nicht luftempfindlich sind, haben wir die Titrationen an der Luft ausgeführt.

Die Resultate zweier Titrationen sind im folgenden numerisch und graphisch angegeben.

Versuch 23. — Kurve (a) in Fig. 2. — 5 cm³ 0,0995 n-TlNO₃ + 20 cm³ 50%ig. NaOH + 20 cm³ H₂O. Ausgegeben: 9,85 cm³ Ferricyanidlösung, statt 9,95 cm³. Differenz: -1,1%.

Versuch 24. — Kurve (b) in Fig. 2. — 10 cm³ 0,0995 n-TlNO₃ + 15 cm³ 50%ig. NaOH + 25 cm³ H₂O. Ausgegeben: 19,65 cm³ Ferricyanid, statt 19,90 cm³. Differenz: -1,3%.

Die stattfindende elektrochemische Reaktion ist die folgende:



und die Teilvergänge sind

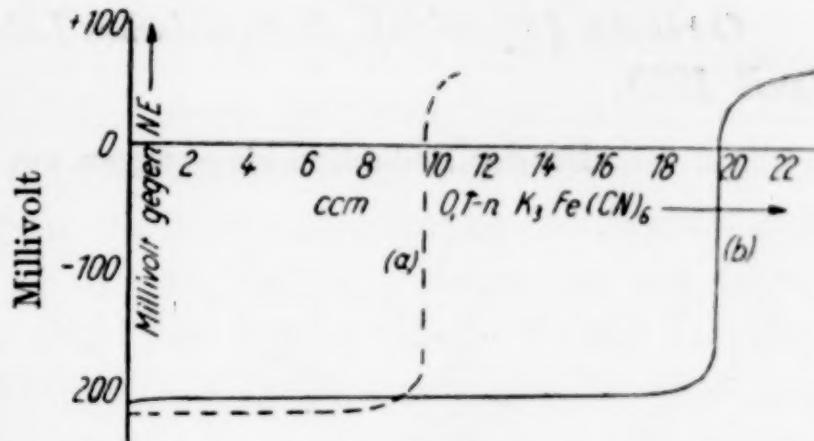
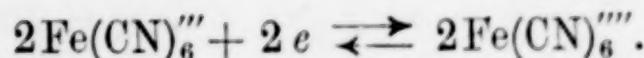
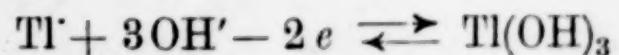


Fig. 2

¹⁾ BROWNING und PALMER, Amer. Journ. Science [4], 27 (1909), 379; Z. anorg. Chem. 62 (1909), 218.

Die Potentiale vor und nach dem Potentialsprung können durch die Formeln

$$E_1 = E_{e1} + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{[\text{Tl(OH)}_3]}{[\text{Tl}][\text{OH}']^3}$$

$$E_2 = E_{e2} + \frac{0,0002 T}{1} \log \frac{[\text{Fe(CN)}''']_6}{[\text{Fe(CN)}''''']_8}$$

berechnet werden, vorausgesetzt, daß man die Normalpotentiale kennt. Vor und nach dem Potentialsprung sind die Potentiale von dem Alkalitätsgrad abhängig, wie man aus der Fig. 2 ersehen kann.

In quantitativer Hinsicht sind die erhaltenen Resultate um etwa 1% zu niedrig. Bei höherem Alkaligehalt stellen sich die Potentiale auf konstanten Wert zu langsam ein, und bei kleineren OH'-Konzentrationen verläuft die Oxydation nur unvollständig. Das Tl-[3]-Hydroxyd scheidet sich aus der Lösung als dichter pulverförmiger Niederschlag aus.

Oviedo (Spanien), Anorganisches Laboratorium der Universität,
April 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1929.

Über einige Doppelcarbonate der Alkalien und Erdalkalien.

Von W. EITEL und W. SKALIKS.

Mit 6 Figuren im Text.

P. NIGGLI¹⁾ hat gelegentlich der Untersuchung der ternären Systeme $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ und $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2$ die Doppelcarbonate $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ rein dargestellt und einige ihrer Eigenchaften angegeben. Er beschreibt sie als optisch negative, taflig nach der Basis ausgebildete und spaltbare Kristalle; $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ist nach seiner Beobachtung zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel, während $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ anscheinend einachsig ist. Er bestimmte auch die angenäherten Werte der Brechungsindizes und Dichten.

Während die Doppelcarbonate des Ca durch einfaches Zusammenschmelzen der Einzelcarbonate unter gewöhnlichem Druck in CO_2 -Atmosphäre gewonnen werden können, ist dies für die Mg-Verbindungen wegen der hohen Dissoziationsspannung des MgCO_3 nicht mehr möglich. Deshalb ist das $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ bisher nur aus Lösung gewonnen worden, und über das entsprechende K-Salz ist überhaupt nichts bekannt. Ebenso sind Li-Mg-Carbonate bis jetzt nicht dargestellt worden. — $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ wurde zuerst von ST. CLAIRE-DEVILLE²⁾ durch Behandeln von Magnesia Alba mit Na_2CO_3 -Lösung hergestellt; später hat DE SCHULTEN³⁾ und nach ihm G. v. KNORRE⁴⁾ die Verbindung erhalten, wobei das Verfahren in der Hauptsache das gleiche war.

Über Doppelcarbonate mit Li_2CO_3 liegen Arbeiten von P. LEBEAU und LE CHATELIER vor. LEBEAU⁵⁾ glaubt eine Verbindung $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{CO}_3$ aus dem Schmelzfluß erhalten zu haben, doch gründet sich der Nachweis hauptsächlich auf Messungen der Dissoziations-

¹⁾ P. NIGGLI, Z. anorg. u. allg. Chem. 98 (1916), 241; vgl. auch BOEKER-ETTEL, Grundl. d. phys.-chem. Petrogr., 2. Aufl., S. 358.

²⁾ H. ST. CLAIRE-DEVILLE, A. Chim. Phys. (3) 33, 87.

³⁾ DE SCHULTEN, Bull. de la Soc. Franç. de Min. 19 (1896), 164; vgl. auch Compt. rend. 122 (1896), 1427.

⁴⁾ G. v. KNORRE, Z. anorg. Ch. 34 (1903), 260.

⁵⁾ P. LEBEAU, Compt. rend. 138, 1602; Bl. (3) 33, 410; A. Chim. (8) 6, 436.

spannung, ist also nicht einwandfrei. Der Versuch, die Verbindung zu isolieren, ist nicht befriedigend geglückt, und eine quantitative Analyse wurde nicht ausgeführt. — LE CHATELIER¹⁾ hat das Schmelzdiagramm der Mischungen von K_2CO_3 mit Li_2CO_3 untersucht und die Existenz einer kongruent schmelzenden Verbindung $LiKCO_3$ festgestellt. Sie wird durch Wasser leicht zersetzt und zeigt starke Doppelbrechung. — Das entsprechende System mit Na_2CO_3 ist bisher nicht studiert worden.

Auch die Systeme Na_2CO_3 - $BaCO_3$ und Na_2CO_3 - $SrCO_3$ sind von LE CHATELIER²⁾ bearbeitet worden, doch sind die l. c. gemachten Angaben so kurz, daß man sich keine Vorstellung über die Methodik und die Genauigkeit der Untersuchung machen kann. LE CHATELIER findet Doppelsalze von gleichem Typus wie $Na_2Ca(CO_3)_2$, gut spaltbar, doch sollen sich $BaNa_2(CO_3)_2$ und $SrNa_2(CO_3)_2$ beim Erhitzen leichter zersetzen als das Ca-Salz. — Später hat W. EITEL³⁾ die Feststellungen von LE CHATELIER nachgeprüft, konnte sie aber nicht bestätigen. Die Systeme Na_2CO_3 - $BaCO_3$ und Na_2CO_3 - $SrCO_3$ haben einfach eutektischen Typus, Anzeichen für das Auftreten von Verbindungen waren nicht zu finden.

Erhitzungsvorrichtung unter Druck.

Untersuchungen von Carbonaten im Schmelzfluß sind bei gewöhnlichem Druck nur in beschränktem Umfange möglich, für die Bestimmung der Schmelzpunkte von Erdalkalcarbonaten oder das Studium $MgCO_3$ -haltiger Systeme ist die Anwendung hoher Kohlensäuredrucke unerlässlich.

Die von den Verfassern benutzte Apparatur ist im wesentlichen dieselbe, welche O. RUFF bei seinen Versuchen über die Bildung des Diamanten gebrauchte; sie ist in der betreffenden Publikation⁴⁾ und auch in der Arbeit eines von uns⁵⁾ kurz beschrieben. Von weiterem Interesse ist vielleicht die Druckbombe mit dem eingebauten elektrischen Ofen für die Untersuchung von Schmelzen, sie soll daher an Hand von Schnittzeichnungen näher beschrieben werden (vgl. Fig. 1 und 2).

¹⁾ LE CHATELIER, Compt. rend. **118** (1894), 800.

²⁾ Compt. rend. **118** (1894), 416.

³⁾ W. EITEL, Schr. d. Königsberger Gel. Ges., 1. Jahrg., Heft 4, (1924), 173.

⁴⁾ O. RUFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **99** (1917), 73; vgl. auch W. EITEL, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. **10** (1925), 181.

⁵⁾ W. SKALIKS, Schr. d. Königsberger Gel. Ges., Naturw. Kl. **5** (1928), 93.

B ist der Bombenkörper aus Chromnickelstahl mit den Verschlußstücken *A*₁ und *A*₂, welche durch eine hydraulische Presse auf Dichtungsringe *C* aus Kupfer gedrückt werden und so die Bombe gasdicht abschließen. Das untere enthält eine Bohrung, durch welche ein 3 mm starker Kupferdraht (mit Speckstein isoliert) für die Zuführung des Heizstromes eingeführt ist; das obere Verschlußstück ist mit entsprechenden Bohrungen für ein LE CHATELIER'sches Thermoelement versehen und trägt, durch Stahlstäbe (*S*) befestigt, einen elektrischen Widerstandsofen; dieser ist in

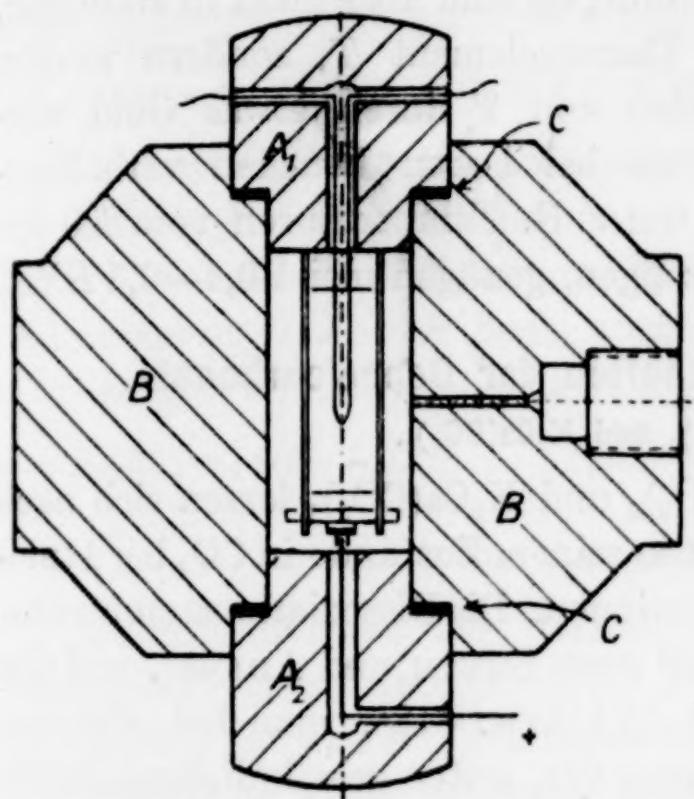


Fig. 1.

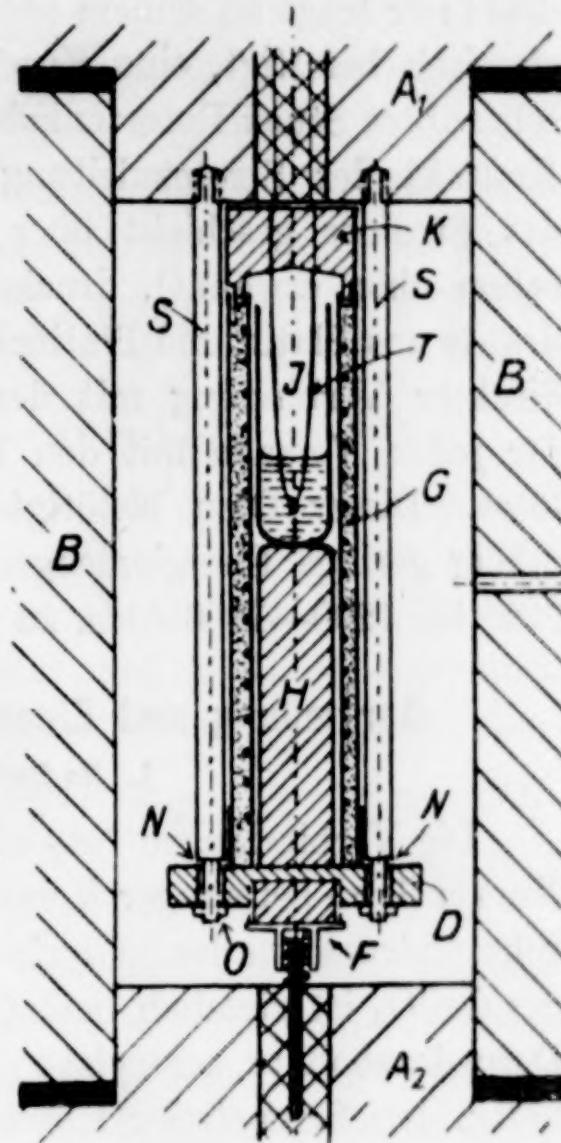


Fig. 2.

Fig. 1 nur angedeutet und in Fig. 2 genauer gezeichnet.

Er besteht aus zwei Quarzröhren von verschiedenem Durchmesser; das engere mit 15 mm lichter Weite ist mit Platindraht von 0,3 mm Stärke bewickelt und sitzt koaxial in dem weiteren Rohre. Der zwischen den Röhren verbleibende Raum ist mit Isoliermasse ausgefüllt. Der Ofen ist fest eingesetzt in ein zylindrisches Messingstück *D*, welches durch Glimmerhülsen *N* isoliert auf den Stahlstäben *S* sitzt und durch kleine Muttern (bei *O*) unverrückbar in seiner Lage festgehalten wird. *H* ist ein Zylinder aus Marquardtmasse, und über diesem befindet sich der Schmelziegel *I* aus Platin, mit der Substanz. Ein aus Marquardtmasse geformter Stopfen *K*,

welcher das Thermoelement T eingekittet trägt und auf die Ofenmündung gut zugepaßt ist, bildet den oberen Verschluß des Ofens. Die Wicklung des Ofens G ist mit ihrem einen Ende dauernd in Verbindung mit D , während das obere Ende frei ist und mit einer Schraube an A_1 befestigt werden kann. Die Zuführung des Heizstromes geschieht durch den in A_2 isoliert eingeführten, 3 mm starken Kupferdraht; er trägt an seinem oberen Ende, bei F , durch eine Spiralfeder elastisch befestigt, eine Kupferplatte, welche gegen ein in D eingeschraubtes Stück Retortenkohle gepreßt wird und so stets einen guten Kontakt der Stromzuleitung mit D gewährleistet. Die Ableitung des Stromes geschieht über den Bombenkörper. A_1 enthält (wie schon oben erwähnt), drucksicher und isoliert eingeführt, Thermo drähte aus Platin und Platinrhodium; sie sind aber nicht in ständiger, direkter Verbindung mit dem Thermoelement T , sondern werden für jeden Versuch mit den Enden von T durch etwas Gold verlötet. Dieser Ofen benötigt auch bei hohen Drucken verhältnismäßig geringe Energiemengen; um z. B. Temperaturen von 800 bis 900° bei 1200—1300 Atm. zu erzeugen, genügen meist 0,4—0,5 KVA.

Darstellung und Eigenschaften der Doppelcarbonate.

I. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

Die Verbindungen $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ lassen sich nach NIGGLI (l. c.) bei einiger Vorsicht in reinem Zustande in CO_2 bei Atmosphärendruck aus der Schmelze gewinnen. Die Dissoziations temperatur des CaCO_3 ist ziemlich hoch (899° nach SMYTH und ADAMS), und die Doppelcarbonate schmelzen bei 812 bzw. 813°, man hat also nur nötig, den Schmelztiegel stets vom CO_2 unter gewöhnlichem Druck umgeben zu halten, damit Dissoziation in merklichem Ausmaß vermieden wird. Falls man auf ein Produkt Wert legt, das frei ist auch von den Spuren CaO , welche durch Überhitzung der Schmelze an den Tiegelwandungen auftreten, muß man die Darstellung unter höherem CO_2 -Druck ausführen; sehr geeignet ist hierzu die Druck bombe von BOEKE-EITEL mit Innenwicklungsofen¹⁾. Verfasser hat die Doppelsalze durch Zusammenschmelzung von wasserfreiem Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 mit CaCO_3 im Platintiegel in einem Tiegelofen von HERAEUS hergestellt; während des Versuches wurde trockene Kohlensäure in den Ofenraum geleitet und die Temperatur durch ein frei in die Schmelze tauchendes Thermoelement aus Pt-Pt-Rh kontrolliert.

¹⁾ H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. 1912, I, 93; W. EITEL, Synthese der Feldspatvertreter, Leipzig, 1925, S. 188.

Natrium-Calciumcarbonat bildet große, optisch negative, einachsige Kristalle von ausgezeichneter Spaltbarkeit nach der Basis, diese ist auch die einzige Wachstumsfläche, andere Ebenen sind höchstens andeutungsweise zu finden. NIGGLI (l. c.) beschreibt zwar die Kristalle als optisch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel schwankender Größe, doch beruht diese Beobachtung wohl auf Spannungerscheinungen in den Kristallen, worauf schon die Inkonsistenz der Größe des Achsenwinkels hinweist. Die röntgenographische Analyse (s. u.) ergab später streng einachsigen Charakter. Die Kristalle schmelzen in Kohlensäureatmosphäre bei 812° . Die Dichte des Doppelcarbonates wurde nach der Schwebemethode, und seine Brechungsindizes wurden nach der Immersionsmethode (Verschwindegrenze) bestimmt; es ergab sich

$$s = 2,540; \quad \varepsilon = 1,504 \pm 0,004; \quad \omega = 1,547 \pm 0,002.$$

An der Luft sind die Kristalle augenscheinlich recht beständig.

Kalium-Calciumcarbonat hat im äußersten Habitus die größte Ähnlichkeit mit dem Natriumsalz, es ist ebenfalls optisch negativ und einachsig, nach der Basis ausgebildet und spaltbar, wenn auch nicht so gut wie Natrium-Calciumcarbonat. Seine Konstanten sind:

$$s = 2,465; \quad \varepsilon \sim = 1,48; \quad \omega = 1,530 \pm 0,003; \quad \text{Smp. } 813^{\circ} \text{ (1 Atm. CO}_2\text{).}$$

2. Das System $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3$.

Im Anschluß an die Darstellung des Natrium- und Kalium-Calciumcarbonats interessierte die Frage, ob sich eine entsprechende Verbindung zwischen Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat auf ähnliche Weise würde gewinnen lassen. Die sicherste Antwort liefert natürlich die Feststellung des Schmelzdiagrammes, in welchem sich auch die von LEBEAU (l. c.) angenommene Verbindung $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{CO}_3$ bemerkbar machen müßte. Zu diesem Zwecke wurden Abkühlungskurven von Schmelzen bestimmter Zusammensetzung aufgenommen. Die verwendeten Substanzen waren:

Lithiumcarbonat, puriss., D. A. B. 6, MERCK;

Calciumcarbonat, gefällt, z. Analyse, KAHLBAUM.

Vor der Einwage wurden die Salze etwa 3 Stunden bei 120° getrocknet. Die Gemische wurden im Platintiegel in einem Heraeus-tiegelofen erhitzt, wobei dauernd trockene Kohlensäure eingeleitet wurde. Zur Temperaturmessung diente ein in die Schmelze frei eingeführtes Thermoelement aus Platin-Platinrhodium und ein Milli-

voltmeter von SIEMENS & HALSKE. Die Enden des Thermoelementes waren mit Kupferdrähten verbunden, die zum Galvanometer führten; die Kontaktstelle von Platin bzw.

Platinrhodium mit Kupfer befand sich in einem Bad konstanter Temperatur. Zu der aus der abgelesenen E. M. K. nach den Tabellen von DAY und SOSMAN gefundenen Temperatur wurde als Korrektion die Hälfte der Badtemperatur addiert. Die angegebenen Temperaturwerte enthalten bereits diese Korrektion. Die E. M. K. des Thermoelementes wurde zu Beginn und am Ende der Messungen durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Kochsalz kontrolliert.

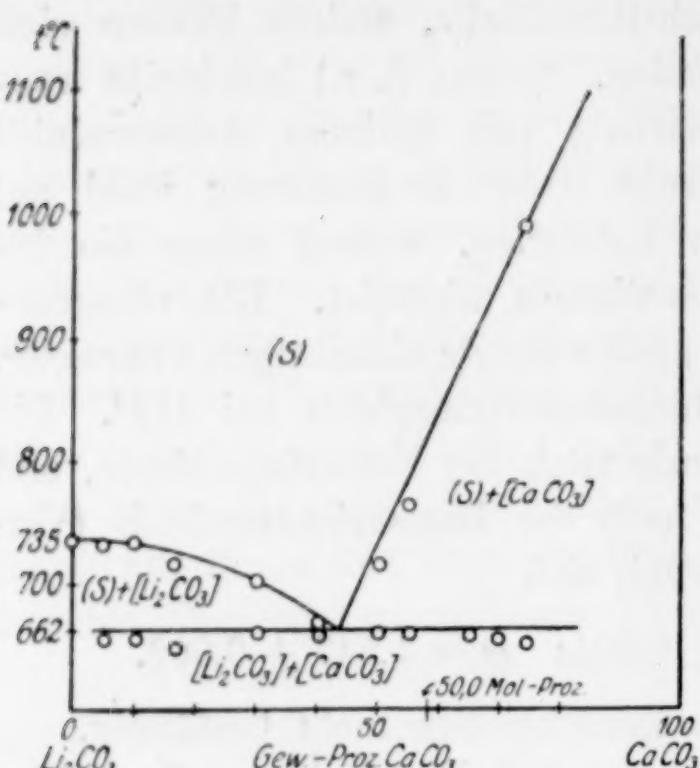


Fig. 3.

Nachfolgend eine Zusammenstellung der auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte (Tabelle 1), das Diagramm zeigt Fig. 3.

Tabelle 1.

| Nr. | Gew.-% CaCO_3 | Verzögerung 1 | bzw. Haltpunkt 2 | Haltezeit (für 10 g) Sek. |
|-----|---------------------------|------------------|---------------------|------------------------------|
| 1 | 0 | 735° | — | — |
| 2 | 5,0 | 733 | 656° | — |
| 3 | 10,0 | 732 | 656 | 32 |
| 4 | 16,7 | 715 | 650 | 69 |
| 5 | 30,0 | 703 | 662 | ? |
| 6 | 40,0 | 670 | 663 | 290 |
| 7 | 50,0 | 720 | 663 | 254 |
| 8 | 55,0 | 765 | 660 | 210 |
| 9 | 65,0 | — | 662 | 167 |
| 10 | 70,0 | — | 657 | 236 |
| 11 | 74,7 | 990 | 654 | — |

Nr. 11 bei 52 kg/cm² CO_2 -Druck.

Wegen der Nähe der Dissoziations temperatur des Calciumcarbonats (899°) ist vorsichtiges Arbeiten erforderlich, damit nicht lokale Überhitzung und dadurch Zersetzung eintritt. Gemisch Nr. 11 mit 74,7 Gew.-% CaCO_3 kann aus diesem Grunde nur unter höherem Kohlensäuredruck geschmolzen werden, hierzu wurde die BOEKESche Druckbombe benutzt (l. c.).

Der erhöhte Druck bedingt natürlich eine Verlagerung der

Schmelztemperatur, eine Druckerhöhung um 52 kg/cm^2 dürfte aber im ungünstigsten Falle den Schmelzpunkt um nicht mehr als 2° ändern, während der Fehlerbetrag der Temperaturmessung ungefähr $\pm 5^\circ$ beträgt. Man ist also berechtigt, die bei 52 kg/cm^2 gemessenen Temperaturen ohne weiteres mit den Werten bei Atmosphärendruck zu vergleichen.

Aus Fig. 3 und Tabelle 1 ersieht man, daß eine Verbindung zwischen Calciumcarbonat und Lithiumcarbonat nirgends auftritt, das System besitzt ein einziges Eutektikum. Dasselbe Resultat ergibt sich auch aus den Dünnschliffen, welche von den erstarrten Schmelzen hergestellt wurden. Im Gegensatz zu dem unten beschriebenen System Lithiumcarbonat-Natriumcarbonat, wo bei 50,0 Mol.-% nur große einheitliche Kristalle sichtbar sind, ohne zwischengelagerte eutektische Mischung, hat man bei Li_2CO_3 - CaCO_3 durchweg das Bild des eutektischen Gemenges, bei 40,0 Gew.-% Calciumcarbonat fast ohne Primärkristallisationen, bei Gemischen mit mehr oder weniger Calciumcarbonat infolge vermehrter Primärkristallisation von CaCO_3 bzw. Li_2CO_3 von homogenerem Typus mit größeren Kristallen.

3. NaLiCO_3 und KLiCO_3 .

In Abschnitt 2 haben wir gesehen, daß Lithiumcarbonat mit Calciumcarbonat keine Verbindung eingeht; dann besteht aber die Möglichkeit, daß es sich mit Natriumcarbonat bzw. Kaliumcarbonat zu Doppelsalzen vereinigt, also das Erdalkalicarbonat vertritt. Das Kaliumsalz ist in der Tat durch LE CHATELIER (l. c.) beschrieben worden, seine Angaben über Schmelzpunkt und leichte Zersetlichkeit des Salzes konnten im Versuch bestätigt werden. Nachfolgend soll die Darstellung der Natriumverbindung angegeben werden, gleichzeitig mit den Koordinaten der Schmelzkurven für das System Li_2CO_3 - Na_2CO_3 .

Es wurden wieder — wie beim System Li_2CO_3 - CaCO_3 — Abkühlungskurven von Schmelzen bestimmter Zusammensetzungen aufgenommen; die thermische und mikroskopische Untersuchung geschah in genau gleicher Weise. Verwendet wurden:

Natriumcarbonat, wasserfrei, z. Analyse, KAHLBAUM;
Lithiumcarbonat, puriss., D. A. B. 6, MERCK.

Die thermischen Daten der Abkühlungskurven sind in Tabelle 2 zusammengestellt, Fig. 4 zeigt das Diagramm. Es ist dem von

LE CHATELIER für K_2CO_3 - Li_2CO_3 festgestellten sehr ähnlich, auch die Schmelzpunkte der Doppelcarbonate sind nahezu dieselben:

Kalium-Lithiumcarbonat: 515° ,
Natrium-Lithiumcarbonat: 514° .

Tabelle 2.

| Nr. | Gew.-% | Verzögerung bzw. Haltepunkt 1 | 2 | Haltezeit (für 10 g) Sek. |
|-----|-------------|----------------------------------|------|------------------------------|
| 1 | 0 | 735° | — | — |
| 2 | 10,0 | 718 | 490° | 30 |
| 3 | 20,0 | 680 | 494 | 102 |
| 4 | 30,0 | 640 | 505 | 166 |
| 5 | 40,0 | 613 | 510 | 238 |
| 6 | 50,0 | 549 | 510 | 280 |
| 7 | { 50 Mol.-% | — | 514 | — |
| 8 | 60,0 | — | 510 | — |
| 9 | 65,9 | 570 | 510 | 198 |
| 10 | 80,0 | 708 | 502 | 61 |
| 11 | 100,0 | 860 | — | — |

Die eutektische Temperatur ist zu beiden Seiten des Doppelsalzes (im Diagramm mit D bezeichnet) praktisch dieselbe und beträgt 510° . Die Zusammensetzung der eutektischen Mischung liegt auf der Na_2CO_3 -Seite bei etwa 39 Gew.-% Lithiumcarbonat, auf der Lithiumcarbonatseite bei ungefähr 44 Gew.-% Lithiumcarbonat, der Bereich der Primärkristallisation des Doppelsalzes ist also nur klein und erstreckt sich über 5 Gew.-%.

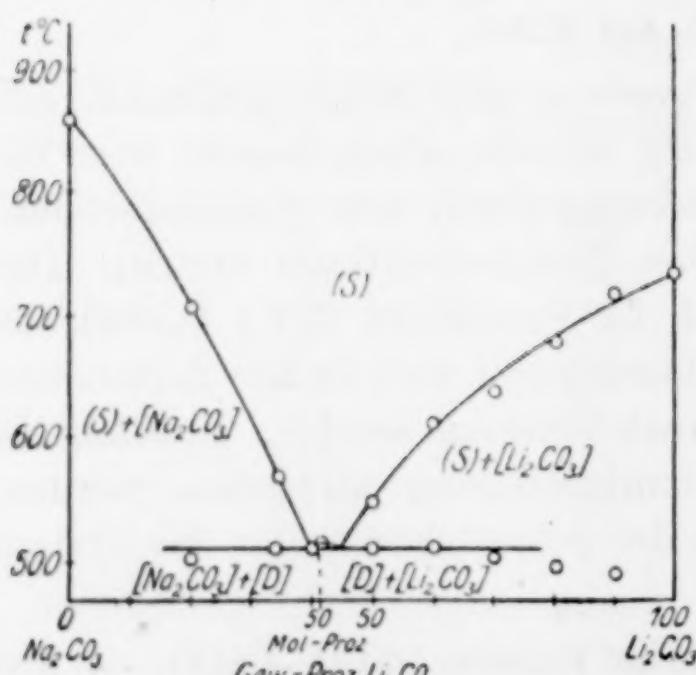


Fig. 4.

Das Doppelsalz $NaLiCO_3$ ist ein optisch einachsiger Körper von kräftiger negativer Doppelbrechung. Die Brechungsindizes wurden nach der Einbettungsmethode im Pulverpräparat bestimmt und ergaben sich zu $\omega = 1,538 \pm 0,003$ und $\epsilon = 1,406 \pm 0,003$; die Doppelbrechung beträgt also $\epsilon - \omega = -0,132$. Einzelkristalle sind selten zu finden, nur aus einigen Hohlräumen des Schmelzkuchens, wo freiere Ausbildung möglich war, konnten Kriställchen isoliert

werden, diese wurden für die goniometrische Vermessung und die Röntgenogramme benutzt. Schon mit der Lupe kann man an den größten Kriställchen (1—2 mm Länge, 0,7 mm Durchmesser) hexagonal prismatische Ausbildung erkennen. Goniometrische Vermessung ergab die Flächen der hexagonalen Säule und einige andere, doch letztere mit ungenügender Sicherheit, weil wegen der schlechten Ausbildung der Kristallflächen oft nur ein Schimmer des reflektierten Signals sichtbar war; andere Flächen als die der Zone [0001] konnten nicht beobachtet werden, und so war eine Bestimmung der Kristallklasse ausgeschlossen, wahrscheinlich ist das hexagonale Kristallsystem.

4. Natrium-Magnesiumcarbonat.

Für Natrium-Magnesiumcarbonat bestehen zwei Möglichkeiten der Darstellung: entweder aus Lösung, wie in Abschnitt 2 angegeben oder durch Zusammenschmelzung der Einzelcarbonate im stöchiometrischen Verhältnis, wobei allerdings unter hohem Kohlensäuredruck gearbeitet werden muß. Es soll zunächst die Schmelzung unter hohem Kohlensäuredruck beschrieben werden, hernach die Gewinnung aus Lösung.

a) Darstellung aus Schmelze.

Um Magnesiumcarbonat bei hohen Temperaturen unzersetzt zu erhalten, muß ein äußerer Kohlensäuredruck angewandt werden, welcher den Dissoziationsdruck etwas übersteigt. Rechnen wir damit, daß die Temperatur des Gemisches Natriumcarbonat + Magnesiumcarbonat bis zum Schmelzpunkt von Natriumcarbonat (860°) gesteigert werden muß, um die Doppelsalzbildung einzuleiten, so kann man die Größe des nötigen Druckes abschätzen. Nimmt man die Messungen der Dissoziationsdrücke von Magnesiumcarbonat durch MARC und SIMMEK¹⁾ als wahrscheinlich an und extrapoliert auf $t = 860^{\circ}$, so erhält man einen Druckwert von etwa 900 kg/cm^2 . Die Darstellung wurde bei noch höherem Druck — 1240 kg/cm^2 — ausgeführt, das Schmelzprodukt wies keinerlei Anzeichen von Zersetzung auf. Es ist gut kristallisiert und zeigt unter dem Mikroskop im Dünnschliff einheitliche, klare Kristalle mit deutlichen Spaltissen unter 60° . Im Pulverpräparat sieht man bei gekreuzten Nicols an den meisten Kriställchen Interferenzfarben (hauptsächlich rot-grün 2. Ordnung), wenige erscheinen in jeder Stellung dunkel; beobachtet man die letztgenannten konoskopisch, so erblickt man das

¹⁾ R. MARC u. A. SIMMEK, Z. anorg. Chem. 82 (1913), 17.

Achsenbild einachsiger Kristalle und — wie mit einem Gipsblatt von Rot 1. Ordnung leicht festzustellen — von negativem Charakter der Doppelbrechung. Durch Einbetten in Flüssigkeiten von bekannter Lichtbrechung lassen sich die Brechungsindizes der Kristalle ermitteln, für ω erhält man $1,594 \pm 0,003$; ϵ ist schwer zu bestimmen, liegt jedenfalls nur wenig unter 1,54. — Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 2,734 gemessen.

Natrium-Magnesiumcarbonat schmilzt unter einem Druck von 1240 kg/cm² bei 677°. Der Schmelzpunkt konnte auf der Abkühlungskurve deutlich beobachtet werden, hat aber natürlich nicht die Genauigkeit der Messungen unter gewöhnlichem Druck.

b) Darstellung aus Lösung.

Wie in Abschnitt 2 erwähnt, wurde das Doppelsalz zum ersten Male von ST. CLAIRE-DEVILLE (l. c.) gewonnen, einige Angaben über das Salz gibt jedoch erst DE SCHULTEN (l. c.). Er gewinnt es durch Erhitzen von frisch gefälltem Magnesiumcarbonat mit Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbad, wobei Kriställchen von 0,06—0,25 mm Größe resultieren, welche als Flächen Rhomboeder und Basis zeigen. Zwei Ungefährwerte für Flächenwinkel sind angegeben: 73° und 77°. Unter dem Polarisationsmikroskop erweisen sie sich als einachsig und optisch negativ. Ihr spezifisches Gewicht bei 15° C ist 2,729.

Später hat G. v. KNORRE (l. c.) Versuche zur Darstellung dieser Verbindung gemacht, scheinbar ohne Kenntnis der Arbeit von SCHULTEN. Durch Behandeln von Magnesiumcarbonat mit Natriumcarbonatlösung gelang ihm die Herstellung zunächst nicht, erst als er Natriumsesquicarbonatlösung verwendete — ein Gemisch von Na₂CO₃ und NaHCO₃ — erhielt er Kristalle vom Molekularverhältnis 1 : 1, deren Kristallsystem jedoch wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmt werden konnte, wahrscheinlich schien das tetragonale zu sein.

Vor einigen Jahren ist auch ein österreichisches Patent¹⁾ erteilt worden, das ein Verfahren zur Herstellung von Na₂Mg(CO₃)₂ schützt.

Verfasser hat das Doppelsalz nach der Methode von KNORRE dargestellt, indem er frisch gefälltes Magnesiumcarbonat mit einer Lösung von NaHCO₃ behandelte, die noch festes NaHCO₃ als Bodenkörper enthielt. Die Mischung wurde im Wasserbad eine Woche hindurch ununterbrochen auf 70—80° gehalten, um größere Kristalle zu erzielen. In der ersten Phase der Reaktion — im Verlauf

¹⁾ H. RUBINSTEIN, SOLT und Mr. Pharm. KRONSTEIN, Oe. P. 103630 vom 6. Nov. 1924, ausg. 25. Juni 1926.

von etwa 2 Stunden — wandelt sich das $MgCO_3$ um in sphärolithische Körner, die wahrscheinlich aus $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ bestehen; nach 24 Stunden sind diese nahezu völlig verschwunden, und man erblickt unter dem Mikroskop Kriställchen von etwa 0,03 mm Größe und größtenteils hexagonalem Umriß. Nach weiteren 4 Stunden haben die Kriställchen Durchmesser von 0,05—0,07 mm, und am Ende des Versuches, nach einer Woche, bis zu etwa 0,3 mm. Diese wurden nach goniometrischer Vermessung zur Herstellung von Röntgenaufnahmen benutzt.

In zwei Proben des Reaktionsproduktes wurde der Magnesiumgehalt nach der Methode von L. W. WINKLER bestimmt, wobei der Niederschlag als Pyrophosphat gewogen wurde; es resultierten die Werte:

$$\left. \begin{array}{l} 12,75 \\ 12,87 \end{array} \right\} \text{Mittelwert: } 12,81\% \text{ Mg}$$

Für $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$ berechnet: 12,78% Mg.

Ferner wurde eine Kontrolle der Brechungsindizes vorgenommen; eine genaue Bestimmung war unmöglich, weil die Kriställchen unter sich Differenzen aufwiesen, doch war im Mittel ungefähr

$$\begin{aligned} \omega &= 1,59 \pm 0,01, \\ \varepsilon &= 1,54 \pm 0,01, \end{aligned}$$

was übereinstimmt mit den Werten für die aus Schmelze gewonnenen Kristalle.

DE SCHULTEN beschreibt in seiner Publikation die Darstellung einer Verbindung $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot NaCl$, die reguläre Oktaeder bilden soll und unter dem Mikroskop keine Doppelbrechung und kein Achsenbild zeigt; von diesem Chlorocarbonat soll eine Mischkristallreihe hinüberführen zum reinen $Na_2Mg(CO_3)_2$. Genauere Angaben über diese Mischkristalle und den Grad der Mischbarkeit sind nicht gemacht.

Verfasser hat versucht, das Chlorocarbonat nach der l. c. angegebenen Methode zu gewinnen. In der Hauptsache wurden drei Versuche mit jeweils veränderten Bedingungen gemacht.

Versuch I.

2,0 g Na_2CO_3 , wasserfrei,

15,0 g $NaCl$ wurden in

15 ccm H_2O gelöst. Hierzu wurde die Lösung von

1,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in

50 cm³ H_2O gefügt und die Mischung auf dem Wasserbade

10 Stunden lang erhitzt. Unter dem Mikroskop waren als Reaktionsprodukt nur Sphärolithe von $MgCO_3 \cdot H_2O$ zu erkennen.

Versuch II.

Dieselbe Mischung im Wasserbad auf 90—95° erhitzt. Dauer: 29 Stunden. Reaktionsprodukt: in der Hauptsache Sphärolithe von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, äußerst selten sehr kleine Kriställchen von hexagonalem Querschnitt oder auch anscheinend würfelige ($NaCl?$).

Versuch III.

Na_2CO_3 ersetzt durch die äquivalente Menge $NaHCO_3$. 47 Stunden bei 70—80°. — Nur vereinzelt Kriställchen von $Na_2Mg(CO_3)_2$. Kristallisationen des regulären Systems nicht sicher festzustellen.

Die Angaben von SCHULTEN konnten also zunächst nicht bestätigt werden, doch soll die Existenz des Chlorocarbonats noch nicht in Abrede gestellt werden; die Versuche dieser Art sind, so lange nicht der Bildungsmechanismus bekannt ist, schwer zu reproduzieren. So hatte SCHULTEN beispielsweise sicher das Salz $Na_2Mg(CO_3)_2$ gewonnen, dies beweisen die mitgeteilten Zahlen der Analyse, die für spezifisches Gewicht und Flächenwinkel der Kristalle. Nach seiner Methode aber — Einwirkung von Natriumcarbonatlösung auf Magnesiumcarbonat — hat weder KNORRE noch Verfasser das Doppelsalz erhalten können. Hier wären systematische Versuche nötig, um die Bildungsbedingungen genau zu ermitteln, doch lag dies außerhalb des Aufgabengebietes dieser Arbeit, welche mehr Schmelzversuche und physikalisch-strukturelle Untersuchung zum Gegenstand hat.

c) Goniometrische Vermessung.

Die aus Lösung gewonnenen Kristalle zeigen bei Betrachtung mit der Lupe hexagonale Begrenzung, die durch verschiedene Rhomboederflächen gebildet wird, und deutliche Ausbildung der Basis. Die Messung wurde an einem Zweikreisgoniometer nach V. GOLDSCHMIDT vorgenommen, der Kristall war dabei mit der Basis normal zur Achse des Vertikalkreises montiert. Wegen der sehr schlecht reflektierenden Flächen haben die gemessenen Winkelwerte geringe Genauigkeit; bei den meisten Flächen waren mehrere nebeneinanderliegende Reflexe des Signals sichtbar, es wurde dann auf den hellsten eingestellt. Die Messung zeigt deutlich, daß die Hauptachse dreizählig, nicht hexagonal ist; ferner besitzt jede beobachtete Fläche

ihre Gegenfläche, ein Symmetriezentrum ist vorhanden, und die wahrscheinlichste Kristallklasse hiernach C_{3i} .

Die Berechnung des kristallographischen Achsenverhältnisses wurde unter der Annahme vorgenommen, daß die beobachteten Flächen Rhomboeder sind, der a -Achse parallel liegen, also das allgemeine Symbol $(h \ 0 \ \bar{h} \ l)$ besitzen. Nach Wahl der Indizierung $(10\bar{1}1)$ für eine der Flächen resultierte ein Verhältnis $c:a = 3,33$, auf welches sich auch die übrigen Flächen zurückführen ließen.

5. Kalium-Magnesiumcarbonat.

Diese Verbindung wurde in der gleichen Weise gewonnen wie das Na-Mg-Carbonat: K_2CO_3 und $MgCO_3$ wurden im äquimolekularen Verhältnis bei 1200 Atm. CO_2 -Druck zusammengeschmolzen. Im Gegensatz zu $Na_2Mg(CO_3)_2$ ist das Schmelzprodukt nicht kristallin, sondern völlig glasig erstarrt. Es ist äußerst spröde, hat typisch muscheligen Bruch und ist (bis auf wenige Partikel) optisch isotrop. Eine Pulveraufnahme mit Kupferstrahlung zeigte trotz 8stündiger Exposition bei durchschnittlich 13 M.-A. und 35 K.-V. keine Interferenzringe. Um einige Anhaltspunkte für die Beständigkeit des Glases zu erhalten, wurden Proben davon eine bestimmte Zeit auf Temperaturen zwischen 145 und 400° erhitzt. Das Ergebnis dieser Expositionsversuche ist in Tabelle 3 zusammengestellt; bei etwa 200° erreicht die Entglasungsgeschwindigkeit merkliche Werte und ist bei 300° schon beträchtlich.

Tabelle 3.

| Nr. | t | Dauer Stunden | Produkt | Bemerkungen |
|-----|------|---------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 145° | 7 | Unverändert | Gew. Atmosphäre |
| 2 | 400 | 1 | Vollständig entglast | |
| 3 | 300 | 1 | Vollständig entglast | |
| 4 | 205 | 1 | Entglasung gerade beginnend | |

Um Dissoziation sicher zu verhindern, wurden die Versuche 2—4 unter Kohlensäuredruck von 40 Atm. ausgeführt, dabei wurde wieder die Druckbombe von BOEKE-EITEL (l. c.) angewendet. Ferner ist eine Exposition bei 390° und 50 Atm. 6 Stunden durch fortgeführt worden, um Entstehung größerer Kristalle zu bewirken. Das Produkt zeigt in der Tat Kriställchen mit Dimensionen bis zu 1 mm und spiegelnden Flächen, doch waren Einzelkristalle etwa für goniotmetrische Vermessung nicht zu isolieren, auch die äußere Begrenzung

der Flächen erlaubte keinen Schluß auf das Kristallsystem. Die mikroskopische Untersuchung des Kristallpulvers jedoch macht das rhomboedrische oder hexagonale System wahrscheinlich. Das Kristallpulver enthält nämlich stets eine Anzahl von Partikeln, welche bei gekreuzten Nicols in jeder Stellung des Objekttisches dunkel erscheinen, sie geben bei konoskopischer Betrachtung das Achsenbild eines optisch negativen einachsigen Kristalles. Unter diesen offenbar basalen Partikeln gibt es nun einige (wenn sie auch relativ selten sind), deren Umrisse mehr oder minder deutlich rautenförmig mit Kantenwinkeln von 60 bzw. 120° oder aber hexagonal sind; zuweilen sind auch Spaltrisse unter 60° andeutungsweise zu beobachten. Hiernach ist die Vermutung gerechtfertigt, daß $K_2Mg(CO_3)_2$ ebenso dem rhomboedrischen System zugehört wie $Na_2Mg(CO_3)_2$, daß aber die Spaltbarkeit (besonders nach der Basis) nicht so ausgeprägt ist wie beim Natriumsalz. Die Verhältnisse liegen offenbar ähnlich wie bei den entsprechenden Calciumdoppelsalzen: auch hier ist das $K_2Ca(CO_3)_2$ nach der Basis nicht mehr so gut spaltbar wie das $Na_2Ca(CO_3)_2$, eine Analogie, die vielleicht von Interesse ist, gerade weil die Gitter der Ca-Doppelsalze denen der Mg-Doppelsalze gar nicht entsprechen.

Nach der Einbettungsmethode wurden die Brechungsindizes der Kristalle bestimmt, nach der Schwebemethode ihr spezifisches Gewicht. Es ergaben sich die Zahlen:

$$\left. \begin{array}{l} \omega = 1,597 \pm 0,003 \\ \varepsilon = 1,47 \pm 0,01 \\ s = 2,671 \end{array} \right\} \varepsilon - \omega = -0,13 .$$

Für das Glas wurden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} n &= 1,496 \pm 0,003 \\ s &= 2,390 . \end{aligned}$$

6. Frage der Additivität der Eigenschaften. — Bildungswärmen.

Es liegt hier nun die Frage nahe, ob gewisse Eigenschaften sich additiv aus denjenigen der Komponenten berechnen lassen, wie man es für Mischkristalle erwarten sollte. Für die Brechungsindizes und die spezifischen Volumina ist die experimentelle Entscheidung dieser Frage negativ, die Abweichungen von der Additivität sind zum Teil groß, teilweise geringer, aber immer vorhanden; besonders groß ist die Abweichung beim spezifischen Volumen von $K_2Mg(CO_3)_2$. Eine Gesetzmäßigkeit in diesen Abweichungen ist nicht ersichtlich, sie

seien daher in der folgenden Tabelle 4 ohne weitere Diskussion mitgeteilt.

Tabelle 4.

| | Spez. Volumen | α | ε |
|---------------------------------------|------------------|----------|---------------|
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | + 0,007 | - 0,044 | + 0,031 |
| $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | - 0,002 | — | — |
| $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | - 0,005 | - 0,016 | + 0,055 (?) |
| $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | - 0,022 (Krist.) | — | — |
| NaLiCO_3 | + 0,004 | - 0,008 | - 0,041 |

Von Herrn Dr. E. KLEVER sind für die Doppelcarbonate NaLiCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ vor kurzem die Bildungswärmen aus den einfachen Carbonaten gemessen worden. Die Werte sind noch nicht publiziert, und wir sind für die freundliche Mitteilung Herrn Dr. KLEVER zu Dank verpflichtet. Sie ergaben sich für

$$\begin{array}{ll} \text{NaLiCO}_3 & \text{zu } +0,54 \text{ K-Cal/Mol} \\ \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 & \text{,, } -2,07 \text{ } , \\ \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 & \text{,, } +0,72 \text{ } , \end{array}$$

Wenn man die Betrachtungen von GRIMM und HERZFELD¹⁾ auf diese Verbindungen übertragen darf, was bei einiger Vorsicht wohl erlaubt ist, so sprächen die positiven Wärmetönungen bei NaLiCO_3 und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ebenfalls dafür, diese Körper als typische Doppel-salze zu betrachten.

Röntgenographische Untersuchung.

I. Natrium-Lithiumcarbonat.

Kristallklasse. — Die aus der Schmelze gewonnenen Kristalle zeigten hexagonal-prismatischen Habitus, doch konnten andere Flächen als die der hexagonalen Säule nicht beobachtet und eine Bestimmung der Kristallklasse daher nicht durchgeführt werden. Ein Lauediagramm mit der Durchstrahlungsrichtung parallel der c -Achse zeigt die Symmetrie D_{6h} , was verträglich ist nur mit den Klassen:

$$D_{3h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}.$$

Bestimmung des Elementarkörpers. — Zur Feststellung der Größe des Elementarkörpers wurden Drehdiagramme um drei verschiedene Richtungen hergestellt. Eines davon um die Prismenzone [001] als Drehachse, die übrigen um Richtungen senkrecht

¹⁾ H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, Z. f. Phys. **16** (1923), 77; K. F. HERZFELD, I. e. **16** (1923), 84.

dazu, deren eine parallel einer Prismenfläche verlief, während die andere 30° dagegen geneigt war. Die Identitätsperioden in Richtung der drei Drehachsen ergaben sich nach der POLANYI'schen Beziehung zu

$$\begin{aligned}a &= 8,39 \text{ \AA}, \\b &= 14,22, \\c &= 3,27.\end{aligned}$$

Die beiden letztgenannten Perioden stehen zueinander im Verhältnis $1:\sqrt{3}$, sie entsprechen also der orthohexagonalen a - bzw. b -Richtung. Die Periode $b = 14,22 \text{ \AA}$ ist mit größerer Genauigkeit vermessen als a , es ist daher besser, aus ihr rückwärts a zu ermitteln

$$\left(a = \frac{b}{\sqrt{3}} \right),$$

man erhält* $a = 8,22$. Wir haben also als Kanten des gewöhnlich-hexagonalen Elementarkörpers

$$\begin{aligned}a &= 8,22 \text{ \AA}, \\c &= 3,27 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Mit diesen Kantenlängen und dem spezifischen Gewicht $s = 2,294$ berechnet sich die Zahl der Moleküle NaLiCO_3 im gewöhnlich-hexagonalen Elementarkörper zu $z = 2,96 = \sim 3$.

Die Indizierung der Diagramme unter Verwendung der oben verzeichneten Werte für die Gitterkonstanten konnte bei sämtlichen Reflexen ohne Schwierigkeit durchgeführt werden.¹⁾

Bestimmung der Raumgruppe. — Auf dem Drehdiagramm um orthohexagonal [010] reflektiert die Basis schon in 1. Ordnung, wenn auch sehr schwach, d. i. — innerhalb der Kristallklassen D_{3h} , C_{6v} , D_6 , D_{6h} — nur verträglich mit den Raumgruppen

$$D_{3h}^1, D_{3h}^3, C_{6v}^1, D_6^1, D_{6h}^1.$$

Zwischen diesen Raumgruppen lässt sich rein röntgenmäßig nicht weiter unterscheiden, es liegt daher nahe, diejenige Raumgruppe zu wählen, welche eine möglichst hochsymmetrische Anordnung liefert und sowohl die Interferenzen der Röntgenogramme hinreichend erklärt, als auch hinsichtlich der Raumbeanspruchung der einzelnen Ionen möglich ist.

Den meisten Raum im Elementarkörper werden die Sauerstoffatome einnehmen, sie sind größer als die übrigen Atome, und ihre Anzahl ist ebenso groß wie die aller anderen zusammen. Man wird daher

¹⁾ Die ausführlichen tabellarischen Zusammenstellungen der Indizierung der Diagramme nebst Angaben über die relativen Intensitäten sind der S. 264, Fußnote 5 erwähnten Originalarbeit zu entnehmen.

zu einer ersten Näherung gelangen, wenn man allein Lokalisationsmöglichkeiten für Sauerstoff in Betracht zieht. Dieses Verfahren ist nicht neu, W. L. BRAGG¹⁾ hat es vielfach mit gutem Erfolg benutzt, um Strukturen komplizierter Körper, besonders von Silikaten zu analysieren. In den bisher untersuchten Carbonaten hat man stets 3 Sauerstoffatome planar und symmetrisch einem C-Atom zuordnen können, es soll angenommen werden, daß das nämliche auch hier der Fall ist; dann ergeben sich für die C-Atome Lagen trigonaler Eigensymmetrie. Nimmt man als weiteres Hilfsmittel die Hypothese der Ionenradien hinzu, so lassen sich die Möglichkeiten stark einschränken, und man wird fast zwangsläufig zu der Raumgruppe D_{3h}^1 oder D_{3h}^3 und folgender Atomverteilung geführt:

| | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|
| Kohlenstoff in | 000, | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$, | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$; |
| Natrium in | $00\frac{1}{2}$, | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0, | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | 0; |
| Lithium in | $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$, | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$; |

Sauerstoff in (j), nach der Bezeichnungsweise in WYCKOFFS „The analytical expressions of the results of the theorie of space-groups“, wobei ungefähr $u_1 = -\frac{1}{8}$; $u_2 = \frac{13}{24}$; $u_3 = \frac{5}{24}$. Dieser Sauerstoffparameter entspricht einer Entfernung C-O von 1,78 Å.

Die Atomverteilung läßt die gröbsten Intensitätseffekte der Röntgeninterferenzen voraussehen, dürfte also eine hinreichende Näherung an die wirkliche bedeuten; eine genaue Übereinstimmung kann wegen der Art des Verfahrens von vornherein nicht erwartet werden.

2. Natrium-Magnesiumcarbonat.

Kristallklasse. — Die durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Na_2CO_3 und MgCO_3 unter etwa 1200 Atm. CO_2 -Druck hergestellten Kristalle nehmen nach ihrem äußeren Habitus eine Mittelstellung ein zwischen den prismatischen NaLiCO_3 und dem ausgesprochen basalen $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Spaltstücke nach der Basis kann man zuweilen finden, sie sind aber nicht sehr häufig. Ein-kristalle, die mehrere goniometrisch vermeßbare Flächen enthielten, ließen sich nicht isolieren, daher war eine Bestimmung der Kristallklasse nicht möglich; diese konnte erst an den aus Lösung hergestellten Kristallen angenähert erreicht werden und ergab die Symmetrie C_{3h} (vgl. S. 274).

Lauediagramme von Kristallen aus der Schmelze waren schwer herzustellen, weil die kleinen, schlecht ausgebildeten Kristallsplitter

¹⁾ W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc., A. 114 (1927), 450.

kaum justiert werden konnten; eine Aufnahme gelang jedoch und zeigt deutlich trigonale Symmetrie. Auch bei den aus Lösung gewonnenen Kristallen war die Justierung nur ungenau möglich, nach mehreren Probeaufnahmen wurde aber schließlich ein gut symmetrisches Bild erzielt, und dieses zeigt mit völliger Sicherheit die Symmetrie C_{3i} (Fig. 5). Der Befund ist in Übereinstimmung mit den goniometrischen Messungen, läßt aber auch die Klasse C_3 zu.

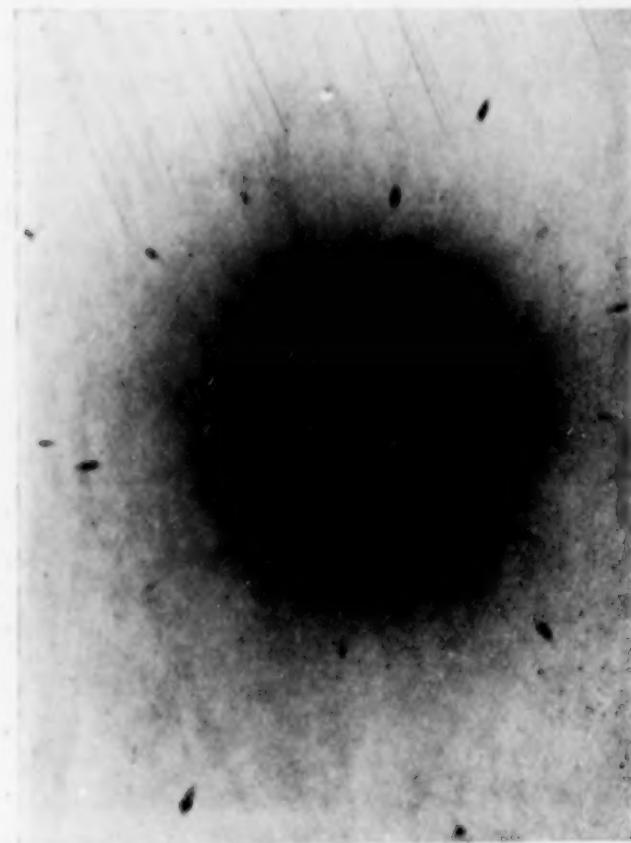


Fig. 5. $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, Lauendiagramm nach der Basis.

Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe. — Es wurden Drehdiagramme um drei verschiedene Richtungen hergestellt, und zwar wurden für die meisten Aufnahmen aus Lösung hergestellte Kriställchen benutzt, die zwar wegen ihrer Kleinheit große Belichtungszeiten erforderten, sich aber besser einstellen ließen als die aus Schmelze. Hier zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß die Identitätsperioden von Kristall zu Kristall erheblich verschieden waren, so waren z. B. die c -Perioden dreier Kristalle: 15,0, 16,5 und 17,0 Å. Aus den Reflexen des Äquators kann man in diesen Diagrammen (mit c als Drehachse) auch sehen, daß die Identitätsabstände der Richtungen senkrecht zu c sich ebenfalls ändern, und zwar im gleichen Sinne wie die Abstände in c -Richtung; ein Kristall mit größerer c -Periode hat stets auch eine größere a - und b -Periode. Die Erscheinung hat wahrscheinlich ihren Grund im Zusammenwirken mehrerer Umstände; es ist durchaus möglich, daß die einzelnen Kriställchen nicht stöchiometrische Zusammensetzung haben, also noch Na_2CO_3 oder MgCO_3 in isomorpher Mischung enthalten, doch reicht diese Annahme für die Erklärung so großer Differenzen der Periodenlängen nicht hin; es müssen wohl noch irgendwelche rein physikalischen Einflüsse vorhanden sein, welche zunächst nicht ersichtlich sind. Wegen der Kleinheit der Kristalle kann man natürlich Abweichungen vom Molekularverhältnis 1:1 nicht nachweisen, die Analyse (die ja nur einen Mittelwert der Zu-

sammensetzung liefert) ergab stöchiometrische Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen.

Wegen der Variation der Größe der Identitätsperioden war zunächst die Bestimmung der Elementarkörpergröße unsicher; es war aber anzunehmen, daß die aus Schmelze hergestellten Kristalle einheitliche Perioden zeigen würden, da wegen der stöchiometrischen Zusammensetzung der Schmelze keine Möglichkeit für isomorphe Aufnahme von Na_2CO_3 oder MgCO_3 gegeben war. Ein solcher Kristall ergab nun eine Periode von $c = 16,5$ in Übereinstimmung mit einem der erwähnten Diagramme mit Kristall Nr. 3 aus Lösung. Von Kristall Nr. 3 konnte also erwartet werden, daß er der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprach, er wurde zur Herstellung von zwei weiteren Diagrammen um Richtungen senkrecht zu c benutzt: ein Diagramm um die Kante zwischen Rhomboeder und Basis, ein anderes um eine 30° dagegen geneigte Richtung; die gefundenen Identitätsabstände stehen zueinander im Größenverhältnis $1:\sqrt{3}$, sie entsprechen der orthohexagonalen a - und b -Richtung. Die Kantenlängen des orthohexagonalen Elementarkörpers sind dann:

$$a = 4,95 \text{ \AA},$$

$$b = 8,52,$$

$$c = 16,50$$

und die Anzahl der in ihm enthaltenen Moleküle $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$

$$z = 6,10 = \sim 6.$$

Bestimmung der Raumgruppe. Die Indizierung der Diagramme zeigt, daß die Rhomboederbedingung nicht durchweg erfüllt ist; rhomboedrische Translationsgruppen sind also auszuschließen, und es verbleiben in den Klassen C_3 und C_{3i} zur weiteren Diskussion nur die Raumgruppen-

$$C_3^1, C_3^2, C_3^3 \text{ und } C_{3i}^1.$$

Das bei NaLiCO_3 geübte Verfahren wurde auch hier benutzt: Kohlenstoff wurden Punktlagen trigonaler Eigensymmetrie erteilt.

In C_3^2 und C_3^3 existieren keine derartigen Punktlagen, diese Raumgruppen sind also ohne weiteres auszuschließen. In C_3^1 kommen nur die zweizähligen Lagen mit der Symmetrie C_3 und einem Freiheitsgrad in der Richtung der c -Achse in Betracht, nicht die mit C_{3i} , da die CO_3 -Gruppe kein Inversionszentrum besitzt. Dann sind die Lagerungsmöglichkeiten für C in beiden Raumgruppen im wesentlichen die gleichen: die Achsen $[00\cdot 1]_{00}$, $[00\cdot 1]_{1/3\ 2/3}$ und

$[00 \cdot 1]_{\frac{1}{2} \frac{1}{3}}$. Für die weitere Betrachtung hat man zu berücksichtigen, daß von den Basisreflexen erst (006) sichtbar ist (dies wurde besonders durch eine Spektralaufnahme mit dem Seemannspektrographen bewiesen), der Bereich der $[00 \cdot 1]$ -Periode muß also durch nahezu gleichbelastete Netzebenen gesechstelt sein. Die Berücksichtigung der Ionengröße des Sauerstoffs führt nun zu einem Strukturmodell, welches die beobachteten Reflexe befriedigend erklärt. Rechnet man nämlich mit einem Durchmesser von $2,7 \text{ \AA}$ für Sauerstoff, wie er in den Silicaten gefunden, für Carbonate aber wohl etwas zu groß ist, so erhält man angenähert die Identitätsperioden in a - und b -Richtung, wenn man die Sauerstoffe in (001) als dicht gepackt annimmt. Es resultiert:

$$a = 2,7 \cdot \sqrt{3} = 4,68 \text{ \AA}, \\ b = 3 \cdot 2,7 = 8,1 \text{ \AA}.$$

In die Grundfläche des gewöhnlich-hexagonalen Elementarkörpers kämen dann 3 O-Atome, und die übrigen 15 wären notwendig auf 5 Parallelebenen zu verteilen, im einfachsten Fall also in je $\frac{c}{6}$ Abstand. Für die verhältnismäßig voluminösen Na- und Mg-Ionen ist in den CO_3 -Ebenen kein Raum mehr vorhanden, sie müssen in Zwischenebenen liegen. Die wahrscheinlichsten Koordinaten sind nun die Lücken der Sauerstoffpackung, das sind die Werte

Na in $00^1/4$, $00^{11}/12$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{11}{12}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$,
 $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{11}{12}$.

Mg in $00^7/12$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{12}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{7}{12}$.

Die Koordinaten für

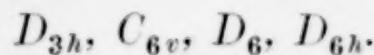
C sind 000 , $00^1/6$, $00^1/3$, $00^1/2$, $00^2/3$, $00^5/6$;
 für O xyz_1 ; $y-x$, $\bar{x} z_1$; $\bar{y} x-y z_1$; } $z_1 = 0$, $z_2 = \frac{1}{6}$,
 xyz_2 ; $y-x$, $\bar{x} z_2$; $\bar{y} x-y z_2$; } $z_3 = \frac{1}{3}$, $z_4 = \frac{1}{2}$
 xyz_3 ; $y-x$, $\bar{x} z_3$; $\bar{y} x-y z_3$; } $z_5 = \frac{2}{3}$, $z_6 = \frac{5}{6}$
 ... und so fort ...

Die nach der Intensitätsberechnung wahrscheinlichsten Werte für die Sauerstoffparameter sind $x = \frac{1}{3}$ und $y = \frac{1}{3}$, was einem Abstand C—O von $1,65 \text{ \AA}$ und dichter Lagerung der Sauerstoffatome in der Basisebene entsprechen würde.

3. Natrium-Calciumcarbonat.

Kristallklasse. — Die durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Na_2CO_3 und CaCO_3 gewonnenen Kristalle zeigten ausgezeichnete Spaltbarkeit nach der Basis, wie sie schon NIGGLI

beschrieben hat; da andere Flächen kaum andeutungsweise gefunden werden konnten, war eine Bestimmung der Kristallklasse auf goniometrischem Wege nicht möglich. Ein Lauendiagramm mit der Basisnormalen als Durchstrahlungsrichtung zeigte die Symmetrie der hexagonal-holoedrischen Klasse D_{6h} (Fig. 6), somit sind folgende Kristallklassen denkbar:



Zwischen diesen eine Entscheidung zu treffen, ist ohne Hypothese zunächst ausgeschlossen.

Elementarkörper. — Es wurden die Kanten des orthohexagonalen Elementarkörpers unabhängig voneinander durch 3 Drehkristalldiagramme vermessen, wobei besondere Sorgfalt darauf verwendet wurde, die kürzeste Periode innerhalb der (0001)-Ebene festzustellen und sicher zu messen.

Die Aufnahmen wurden an einem offenen Ionenrohr mit Cu-Antikathode hergestellt. Auf den Diagrammen mit der orthohexagonalen [100]- und [010]-Richtung als Drehachse zeichnen sich die 4. Schichtlinien durch stärkere Belegung und intensive Reflexe aus. Die gefundenen Perioden sind:

$$\begin{aligned}a &= 20,3 \text{ \AA}, \\b &= 35, \\c &= 12,02.\end{aligned}$$

Der Netzebenenabstand auf der c -Richtung wurde durch eine Spektralaufnahme nach der Schneidenmethode von SEEMANN besonders vermessen, wobei es sich herausstellte, daß Basisreflexe nur in geradzahligen Ordnungen auftraten.

Die Zahl der Moleküle in der hexagonalen Zelle ist beträchtlich, nämlich $z = 32,07 = \sim 32$. Die rhomboedrische Translationsgruppe ist mit dieser Molekülzahl nicht verträglich.

Die Tatsache, daß Reflexe $(00l)$ nur für geradzahlige Werte von l zu beobachten sind, führt dazu, eine Reihe von Raumgruppen

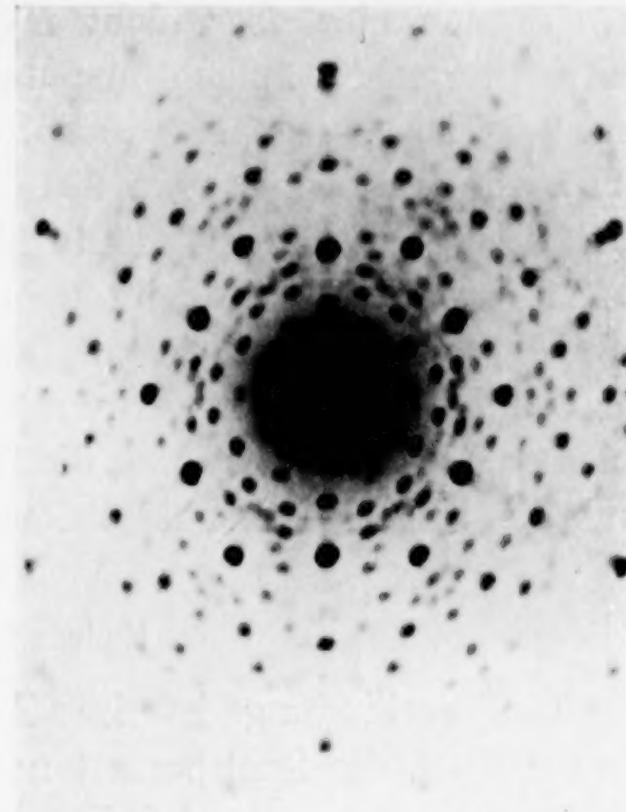
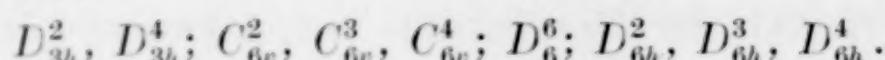


Fig. 6. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Lauendiagramm nach der Basis.

innerhalb der oben erwähnten Klassen auszuschließen, als möglich verbleiben nur:



Man könnte nun weiter versuchen, wie bei NaLiCO_3 und $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ den C-Atomen Lagen trigonaler Symmetrie zu geben, dies Verfahren erweist sich hier aber nicht mehr durchführbar. Trigonale Symmetrie herrscht nämlich nur auf den Achsen $[00\cdot 1]_{00}$, $[00\cdot 1]_{1/3 \ 2/3}$ und $[00\cdot 1]_{2/3 \ 1/3}$, man hätte also, da 64 CO_3 -Gruppen zu lokalisieren sind, jede Achse mit etwa 20 CO_3 -Gruppen zu belasten; abgesehen von dieser Überlastung müßte hierdurch die C-Periode viel größer als 12 Å werden. Es bleibt daher nichts weiter übrig, als die Annahme symmetrischer Gestalt für die CO_3 -Gruppen aufzugeben und für C auch Punktlagen geringerer als trigonaler Eigensymmetrie zuzulassen. Dann wächst aber die Zahl der Parameter ganz bedeutend, und die bisherige Strukturtheorie kann nicht mehr weiter helfen.

4. Kalium-Calciumcarbonat.

Die Verbindung ist im Kristallhabitus völlig ähnlich dem $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, die Spaltbarkeit nach der Basis ist nicht ganz so gut wie beim Na-Salz. Das bei diesem über die Bestimmung der Kristallklasse Gesagte gilt auch hier, nur das Lauendiagramm lieferte einen Anhaltspunkt, es hatte denselben Typus wie das vom $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Im übrigen wurde nur eine Drehaufnahme um die orthohexagonale [001]-Richtung gemacht, woraus nach der POLANYI'schen Beziehung die Identitätsperiode berechnet wurde; sie ergab sich zu 13,38 Å. K hat einen größeren Ionenradius als Na, er bewirkt gegenüber $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ eine Vergrößerung des Identitätsabstandes um 1,35 Å.

Die *a*- und *b*-Perioden wurden nicht besonders gemessen; da das Diagramm von $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ um [001] in der Punktverteilung völlig dem von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ gleicht, war es berechtigt, die Indizierung des letzteren zu übernehmen. Dann ließ sich aus den Punkten des Äquators der Identitätsabstand der *a*-Richtung ausrechnen; es resultierte

$$a = 21 \text{ Å}.$$

Auch in dieser Richtung ist also das Gitter gegen das von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ gedehnt.

Aus den oben gegebenen Kantenlängen des Elementarkörpers ergibt sich sein materieller Inhalt zu 32 Mol. (gewöhnlich-hexagonal).

Morphotrope Beziehungen.

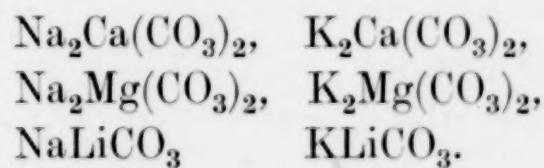
Unsere Aufgabe ist nun nur noch, die Messungsergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Morphotropie zu diskutieren, doch liegen hierfür die Verhältnisse leider nicht so einfach, wie man vielleicht hätte erwarten sollen. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die einzelnen Doppelcarbonate recht verschiedenen Gittertypen angehören, also nicht ohne weiteres vergleichbar sind; einzig $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ sind offensichtlich von gleicher Struktur, nur ist sie da wieder so kompliziert, daß mit Angabe der Identitätsperioden die Aussagen schon erschöpft sind. Rein qualitativ ist ja der Einfluß bei Ersatz des Na-Ions durch das größere K-Ion ganz so wie man ihn erwarten sollte: das Gitter wird gedehnt, damit wächst das spezifische Volumen, und die Brechungsindizes nehmen ab (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

| | Identitätsperiode | | v | ω | ϵ |
|---|-------------------|-------|-------|----------|------------|
| | a | c | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | 20,3 | 12,03 | 0,394 | 1,547 | 1,504 |
| $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | 21 | 13,38 | 0,406 | 1,530 | 1,48 |

Zusammenfassung.

1. Es wurden folgende Doppelcarbonate dargestellt und einige ihrer physikalischen Konstanten bestimmt:



Sämtliche Körper sind optisch negativ und gehören den hexagonalen bzw. trigonalen Kristallsystemen an.

2. Das Salz $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ läßt sich als Schmelze unterkühlen und bei gewöhnlicher Temperatur glasig erhalten. Es zeigt also Eigenschaften, welche denen bei Silicaten bekannten entsprechen und auf die Verwandtschaft der im periodischen System benachbarten Elemente C und Si hinweisen.

3. Der Gitterbau der Doppelcarbonate wurde nach röntgenographischen Methoden untersucht; für NaLiCO_3 und $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ konnten Strukturvorschläge gemacht und bei Na- und K-Ca-Carbonat Elementarkörper und Translationsgruppe bestimmt werden. Die Translationsgruppe ist überall hexagonal.

4. Der morphotrope Einfluß bei Ersatz von Na durch K ist an den Calciumdoppelcarbonaten deutlich und qualitativ so, wie die Ionengrößen von Na und K erwarten lassen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung experimenteller Mittel, besonders die Überlassung der Druckapparatur, zu Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1929.

Über den Einfluß der stillen elektrischen Entladung auf Schwefelwasserstoff.

Von ROBERT SCHWARZ und WERNER KUNZER.

Mit 2 Figuren im Text.

Vor kurzem haben R. SCHWARZ und P. W. SCHENK¹⁾ gezeigt, daß dampfförmiger Schwefel unter dem Einfluß stiller elektrischen Entladungen eine Aktivierung erfährt, die sich unter anderem durch eine Erhöhung der Ausbeute bei der Synthese von Schwefelwasserstoff kennzeichnet. Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen erschien es interessant, das Verhalten des Schwefelwasserstoffes selbst im Felde stiller elektrischer Entladungen zu untersuchen.

Es lag die Vermutung nahe, daß bei höheren Temperaturen die zersetzende Wirkung der Entladungen aufgehoben werden würde und dank der Aktivierung des Schwefeldampfes eine Rückbildung des Schwefelwasserstoffes aus den im thermischen Zerfall entstandenen Komponenten würde eintreten können.

Daß Schwefelwasserstoff durch Entladungen zersetzt wird, hat bereits M. BERTHELOT²⁾ festgestellt, daß umgekehrt Wasserstoff und Schwefeldampf im Siemensrohr zu Schwefelwasserstoff zusammentreten können, geht aus einer kurzen Notiz von A. BOILLOT³⁾ hervor.

Experimenteller Teil.

Unsere Absicht ging dahin, eine definierte Menge reinen Schwefelwasserstoffgases bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten durch ein Feld stiller elektrischer Entladungen zu führen, und die eintretende Spaltung oder aber Neubildung mit dem rein thermischen Zerfall zu vergleichen.

Die Versuche wurden bei 20° C in einem Sechsrohren-Siemensrohr mit Flüssigkeitsbelegung ausgeführt. Für die Versuche bei höheren Temperaturen wurde dieses Sechsrohrenaggregat gegen nur ein gleichgebautes Siemensrohr aus Jenenser Supremaxglas vertauscht,

¹⁾ R. SCHWARZ u. P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 145.

²⁾ M. BERTHELOT, Compt. rend. **82** (1876), 1361; **87** (1878), 667.

³⁾ A. BOILLOT, Compt. rend. **70** (1870), 97; **76** (1873), 628.

da allein dieses Glas den Anforderungen, oberhalb des Siedepunktes des Schwefels einer Potentialdifferenz von 8000 Volt/cm standzuhalten, genügt.

Bei niederen Temperaturen traten Schwierigkeiten dadurch auf, daß sich Schwefel im Siemensrohr abschied. Infolgedessen machte der stillen elektrischen Entladung eine Funkenentladung Platz, und es war nicht möglich, gerade bei Raumtemperatur reproduzierbare Werte zu erhalten. Nach jedem Hochspannungsversuche bei niederen Temperaturen mußten die Röhren sorgfältig mit rauchender Salpetersäure gereinigt und getrocknet werden. Bei höheren Temperaturen machte sich der durch die Zersetzung entstandene Schwefel dadurch unangenehm bemerkbar, daß er durch die ganze Apparatur mitgerissen wurde. Er konnte jedoch durch Jenaer Glasfilter und Wattefilter vor den Vorlagen zurückgehalten werden.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß die gesamte Gasmenge in 1 n-Natronlauge, die mit der nötigen Menge 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt war, aufgefangen wurde. Nach Ver-

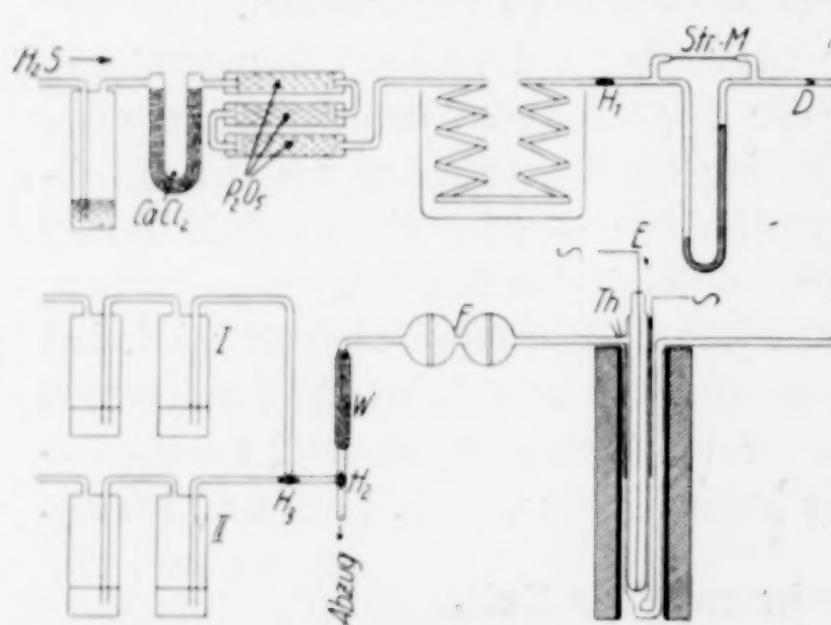


Fig. 1.

kochen des Hydroperoxyds und Erkalten wurde der Überschuß der Lauge mit 1 n-Salzsäure gegen Methylrot zurücktitriert.

Hauptversuche.

Nach einer großen Zahl von Vorversuchen bauten wir die in Fig. 1 schematisch wiedergegebene Apparatur.

E stellt ein Siemensrohr mit festen Belegen dar. Die

innere Elektrode bestand aus einer Graphitfüllung, die äußere Elektrode aus einer dünnen Kupferfolie mit einer Unterlage aus reinstem Glimmer und einer Schutzhülle aus demselben Material, um ein allzu rasches Durchoxydieren der Kupferfolie zu verhindern. Der Glimmer unter der Kupferfolie batte den Zweck, das Dielektrikum zu erhöhen und somit die Durchschlagungskraft der Hochspannung herabzusetzen. Die Länge des Siemensrohrs war 38 cm, äußere Rohrweite war 27 mm, innere 25 mm, der Zwischenraum zwischen beiden Elektroden also 1 mm. Die Länge der Elektroden betrug 26 cm.

Das Siemensrohr wurde mit Wechselstrom von 50 Perioden und

120 Volt Spannung betrieben. Mit Hilfe eines Transformators vom Übersetzungsverhältnis 120:8800 wurde der Strom auf eine Betriebsspannung von etwa 7500—8000 Volt gebracht. Die sekundäre Spannung wurde mit Hilfe eines im Primärkreis liegenden Voltmeters (das mit einem statischen Voltmeter auf den Sekundärkreis geeicht war) abgelesen. Ein gleichfalls im Primärkreis eingeschaltetes Amperemeter erlaubte uns die im Sekundärkreis auftretenden Stromstärken zu kontrollieren.

Der zu den Versuchen nötige Schwefelwasserstoff wurde aus reinstem Eisensulfid und Salzsäure in einem KIPP'schen Apparat dargestellt. Die Apparatur wurde zwecks Entfernung der Luft evakuiert und darauf mit Schwefelwasserstoff durchspült. Der aus dem KIPP'schen Apparat stammende Chlorwasserstoff wurde in einer Waschflasche zurückgehalten, die mit einer Suspension von Ferrosulfid beschickt war. Wasser wurde in hinreichend langen Röhren über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd zurückgehalten.

Anfänglich wurde der Schwefelwasserstoff in einer Gasfalle verflüssigt und von da aus wieder langsam verdampft. Eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoff wurde in einer Gaspipette, die in Verbindung mit einer dreifach tubulierten WOULF'schen Flasche stand, über reinem Paraffinöl abgemessen und durch Einpressen eines sorgfältigst gereinigten und getrockneten Stickstoffstromes in den Reaktionsraum übergedrückt. Mit Hilfe eines Capillarströmungsmanometers konnte die Geschwindigkeit des durchlaufenden Gases konstant gehalten werden. Sobald die abgemessene Gasmenge aus der Pipette ausgeströmt war, wurden durch geeignete Umschaltung von Hähnen die Reaktionsprodukte durch einen Stickstoffstrom während einer Dauer von 30 Minuten in den Absorber, der aus zwei Waschflaschen bestand, gespült. Der Inhalt der Waschflaschen wurde dann in der oben beschriebenen Weise der Analyse unterworfen.

Da eine Konstanz der Versuchsbedingungen infolge der langen Versuchsdauer, Abmessen der definierten Schwefelwasserstoffmenge, Neueinstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes, Temperaturschwankungen usw. nur bis zu einem gewissen Grade gewährleistet war, wurde, um all den Übelständen aus dem Wege zu gehen, auf die Methode der Verflüssigung und Abmessung der definierten Gasmenge verzichtet und lieber eine geringe Verunreinigung des Gases durch Wasserstoff in Kauf genommen. Der Schwefelwasserstoff konnte nun kontinuierlich durch die Apparatur geleitet werden.

Das Gas passierte zunächst eine etwa 12 m lange Glasspirale, die sich in einem Thermostaten befand, nahm dabei konstante Temperatur an, passierte ein Capillarströmungsmanometer (*Str.-M.*), mit Paraffinöl als Sperrflüssigkeit gefüllt, und trat durch eine feine Düse (*D*), die zum Zwecken der Dämpfung der auftretenden Oszillation im Strömungsmesser eingebaut wurde in das Siemensrohr, das in einen elektrischen Nickelchromofen eingebaut war. An den Elektrisator schloß sich dann die Schwefelfängeranlage in Gestalt der Gasfilter (*F*) und Wattefilter (*W*) an. (*H 2* war ein Hahn, durch den das Gas vor Beginn des Versuches ins Freie geleitet werden konnte. Durch einen daran anschließenden Dreiweghahn (*H 3*) konnte das Gas abwechselnd auf den einen oder anderen Absorber (*I* und *II*) in Gestalt je zweier gleichartiger Waschflaschen umgeschaltet werden.

Der Gang eines Versuches.

Nachdem der Ofen, in welchem der Elektrisator eingebaut, auf die erforderliche Temperatur gebracht war, wurde zunächst längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die Apparatur gespült und durch Hahn (*H 2*) in den Abzug geleitet. Vermittels des Regulierhahnes (*H 1*) und Capillarströmungsmanometers (*Str.-M.*) wurde dann auf eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Die elektrische Entladung wurde nun in Gang gesetzt und durch geeignete Umschaltung des Dreiweghahnes (*H 3*) das Gas in den Absorber *I* geleitet. Nach einer bestimmten Zeit (in unseren Versuchen meistens je 4 Minuten) wurde noch vor Beendigung eines Versuches die Hochspannung abgeschaltet, damit beim Umschalten auf den Absorber *II* des Blindversuches sämtliche Reaktionsprodukte entfernt waren. Auf diese Weise wurden alle Blindversuche in die eine, alle Hochspannungsversuche in die andere Vorlage geführt, somit ineinander geschachtelte Versuchsreihen gewonnen, deren Fehler sich gegenseitig weitgehend kompensierten.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einiger Einzelversuche, die in einem Sechsrohrenelektrisator vorgenommen wurden. Man sieht daraus, daß der Schwefelwasserstoff eine beträchtliche Zersetzung erleidet. Wahrscheinlich ist die Zersetzung bei Zimmertemperatur quantitativ. Aus den bereits oben genannten Schwierigkeiten ließen sich diese Versuche nur bis zu einem maximalen Durchschnitt von 27,2% Schwefelwasserstoffzersetzung ausführen. Tabelle 2—8 enthalten die Versuche bei höheren Temperaturen und verschiedenen

Strömungsgeschwindigkeiten. Die Temperaturen wurden mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes gemessen (*Th*). *T* bedeutet in den Tabellen die Temperatur, die unmittelbar neben der Wand des Reaktionsraumes gemessen wurde.

Tabelle 1.

Einzelversuche mit H_2S . $T = 20^\circ$. Feld 8000 Volt/cm.Strömungsgeschwindigkeit = 30 cm³/min.

Apparatur: 6 Röhrenelektrisator.

| Blindversuche in g | Hochspannungsversuche in g |
|-----------------------|-------------------------------|
| 0,2834 | 0,1692 |
| 0,2698 | 0,2169 |
| 0,2749 | — |
| 0,2817 | 0,1607 |
| 0,2851 | 0,2220 |
| 0,2800 | 0,2476 |
| Mittel: 0,2792 | 0,2033 |

Zersetzer Anteil an H_2S : 27,17%.

Tabelle 2.

Serienversuche mit H_2S . $T = 270^\circ$. Feld 8000 Volt/cm.Strömungsgeschwindigkeit = 64 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 833,0 | 847,0 |
| 825,0 | 844,0 |
| 753,5 | 762,0 |
| 782,0 | 794,5 |
| 692,0 | 717,5 |
| 751,5 | 767,0 |
| Mittel: 772,8 | 788,6 |

Zersetzer Anteil: 2,0% H_2S .

Tabelle 3.

Serienversuche mit H_2S . $T = 270^\circ$. Feld 8000 Volt/cm.Strömungsgeschwindigkeit = 33,4 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 797,5 | 809,5 |
| 814,5 | 845,0 |
| 847,0 | 862,5 |
| 857,5 | 878,0 |
| Mittel: 829,1 | 848,7 |

Zersetzer Anteil: 2,3% H_2S .

Tabelle 4.

Serienversuche mit H₂S.*T = 390°. Feld 8000 Volt/cm.*Strömungsgeschwindigkeit = 71,3 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr (Supremax).

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 782,0 | 811,5 |
| 769,0 | 765,5 |
| 866,0 | 881,0 |
| 862,5 | 884,5 |
| 804,5 | 811,5 |
| 1027,0 | 1043,0 |
| 975,9 | 981,9 |
| Mittel: 869,5 | 882,7 |

Zersetzer Anteil: 1,49%.

Tabelle 5.

Serienversuche mit H₂S.*T = 390°. Feld 8000 Volt/cm.*Strömungsgeschwindigkeit = 32,1 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 773,5 | 785,2 |
| 806,5 | 811,5 |
| 792,5 | 801,5 |
| 779,0 | 789,5 |
| Mittel: 787,8 | 796,9 |

Zersetzer Anteil an H₂S: 1,14%.

Tabelle 6.

Serienversuche mit H₂S.*T = 430°. Feld 8000 Volt/cm.*Strömungsgeschwindigkeit = 36,12 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 543,5 | 548,5 |
| 721,0 | 702,5 |
| 734,0 | 750,0 |
| 879,5 | 844,0 |
| 871,0 | 847,0 |
| 912,0 | 922,0 |
| 844,0 | 830,0 |
| 831,5 | 845,0 |
| Mittel: 792,0 | 876,1 |

Tabelle 7.

Serienversuche mit H_2S . $T = 465^\circ$. Feld 8000 Volt/cm.Strömungsgeschwindigkeit = 70,63 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 905,0 | 948,5 |
| 922,0 | 940,5 |
| 934,0 | 952,5 |
| 820,0 | 835,0 |
| 801,5 | 816,0 |
| 820 | 835,0 |
| 753,5 | 772,0 |
| 844,0 | 861,0 |
| Mittel: 850,0 | 870,0 |

Zersetzer Anteil an H_2S : 2,3%.

Tabelle 8.

Serienversuche mit H_2S . $T = 465^\circ$. Feld 8000 Volt/cm.Strömungsgeschwindigkeit = 34,12 cm³/min.

Apparatur: 1 Siemensrohr.

| Hochspannungsversuche in mg | Blindversuche in mg |
|--------------------------------|------------------------|
| 461,8 | 461,8 |
| 821,5 | 811,5 |
| 789,5 | 772,0 |
| 891,0 | 873,0 |
| 859,0 | 864,0 |
| 906,5 | 901,5 |
| 831,5 | 823,0 |
| 840,5 | 828,5 |
| 864,0 | 844,0 |
| 797,5 | 789,5 |
| 842,0 | 830,0 |
| Mittel: 809,5 | 799,9 |

Gebildeter Anteil an H_2S : 1,2%.

Die Versuche in den Tabellen 2—8 wurden in der Supremax-apparatur ausgeführt. Man sieht, daß mit zunehmenden Temperaturen die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs langsam fällt. Bei 430° liegen die Werte abwechselnd auf der positiven oder negativen Seite (Tabelle 6). Bei 465° (Tabelle 7 und 8) tritt bei großer Strömungsgeschwindigkeit noch ein Zerfall ein, bei langsamem Durchströmen liegen die Werte der Hochspannungsversuchsreihe etwa 1,2% höher als die der Blindversuchsreihe, woraus folgt, daß in diesem Falle eine Neubildung von Schwefelwasserstoff aus dem durch den thermischen Zerfall entstandenen Schwefel und Wasserstoff stattfindet (vgl. Fig. 2).

Daß die Rückbildung des Schwefelwasserstoffes auf einer Aktivierung des Schwefels beruht, ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen. Nach Versuchen von E. BOEHM und K. F. BONHOEFFER¹⁾ zerstört Schwefelwasserstoff schon bei Raumtemperatur den aktiven Wasserstoff vollständig. Als mutmaßlichen Mechanismus nehmen die

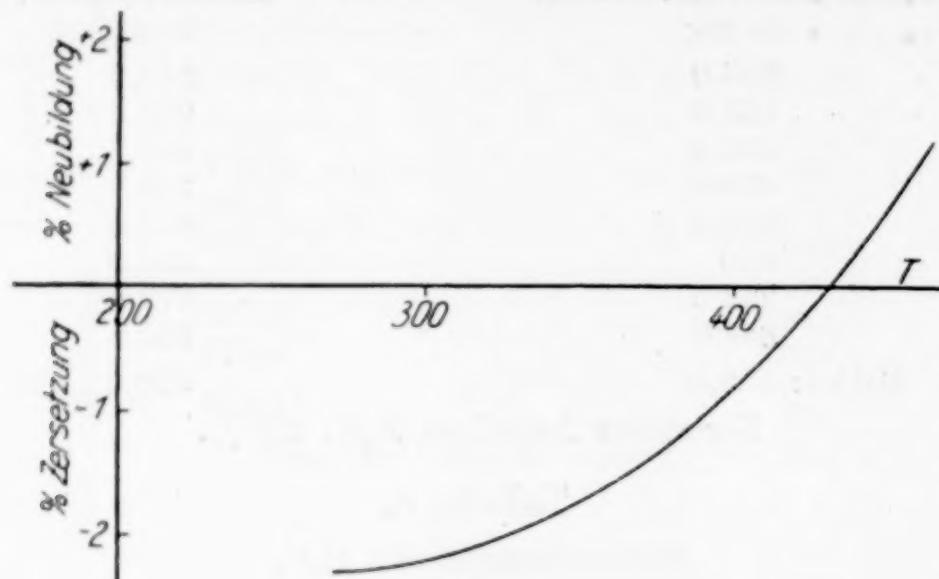
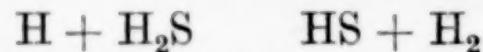


Fig. 2.

Autoren entsprechend der bei der Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoff auf aktiven Wasserstoff entwickelten Vorstellung die Reaktion

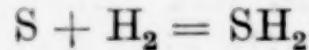


an, die jedenfalls exotherm verläuft. Die HS-Gruppen reagieren dann untereinander unter Schwefelabscheidung.

Versuche, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden, zeigten, daß bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Wasserstoff bereits bei Temperaturen von 100° kein aktiver Wasserstoff mehr entsteht. Wenigstens gelingt es nicht, eine Reaktion des vorbehandelten Wasserstoffes mit Schwefel festzustellen. Sicherlich wird bei höheren Temperaturen noch viel weniger aktiver Wasserstoff entstehen können.

Die von uns gemessene Rückbildung in Höhe von 1% entspricht etwa dem Dissoziationsgrad des Schwefelwasserstoffes, wie er sich für die Temperatur 465/470° aus den von PREUNER und SCHUPP²⁾ für 427° und 627° gefundenen Zahlen errechnet.

Die Reaktion im elektrischen Felde verläuft jedoch nicht ohne Komplikationen. Neben der Neubildung von Schwefelwasserstoffgas aus den durch den thermischen Zerfall gebildeten Komponenten nach der Gleichung



¹⁾ E. BOEHM u. K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. **119** (1926), 385.

²⁾ PREUNER u. SCHUPP, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 279; Z. phys. Chem. **68** (1909), 157.

werden auch noch Polyschwefelwasserstoffe gebildet. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß das Schwefelwasserstoffmolekül durch den Elektronenstoß nicht unmittelbar in seine Komponenten zerlegt wird, sondern daß Schwefelwasserstoff auch noch in $\text{HS} + \text{S}$ zerlegt wird und HS dann zu H_2S_2 usw. zusammentritt.

Um diese Erscheinung genauer zu verfolgen, wurde die Apparatur so weit abgeändert, daß statt der Gasfilter und Absorptionsgefäß Gasfallen angebracht wurden, die in einer Kältemischung tief gekühlt werden konnten. Um der auftretenden Funkenentladung aus dem Wege zu gehen, wurde der Elektrisator im elektrischen Ofen gerade über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt, so daß der durch die Zersetzung auftretende Schwefel herunterfließen konnte und somit die stille Entladung nicht gestört wurde. Es wurde nun 8 Stunden lang Schwefelwasserstoffgas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. durchgeleitet. Dabei zeigte sich in den Vorlagen ein milchiger Beschlag mit einzelnen Flüssigkeitströpfchen. Die Menge der Substanz war jedoch zu einer eingehenden Charakterisierung nicht ausreichend; aber nach ihren Eigenschaften — Zersetzung beim Erwärmen unter Bildung eines Rückstandes von Schwefel — ist sie als Polyschwefelwasserstoff anzusprechen. Die geringe Menge desselben erklärt sich daraus, daß bei der notwendigerweise angewendeten Temperatur von 125° die Polyschwefelwasserstoffe bereits weitgehende Zersetzung erleiden.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer geeigneten Apparatur wurde das Verhalten des Schwefelwasserstoffes im Felde stiller elektrischer Entladungen untersucht.

Es wurde festgestellt, daß Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur beträchtlich zersetzt wird, mit Zunahme der Temperatur fällt die Zersetzung und oberhalb des Siedepunktes des Schwefels tritt eine Neubildung aus den durch den thermischen Zerfall entstandenen Komponenten auf.

Diese Rückbildung ist auf eine Aktivierung des gasförmigen Schwefels zurückzuführen und bestätigt die von R. SCHWARZ und P. W. SCHENK gefundene Tatsache, daß Schwefel durch stille elektrische Entladungen aktivierbar ist.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes.

Eingegangen bei der Redaktion am 7. August 1929.

Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. I.

Von ALFRED BENRATH.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß ich damit beschäftigt sei, unter Benutzung vorhandener Arbeiten, besonders derjenigen von I. KOPPEL²⁾ und von R. M. CAVEN³⁾ die Polythermen der Systeme zu konstruieren, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten, in der Hoffnung, daß es gelingen wird, auf Grund ausgedehnten Tatsachenmaterials über die Doppelsalzbildung allgemeine Schlüsse zu ziehen.

Das vorhandene Material genügte nicht, auch nur eine einzige dieser Polythermen aufzustellen, weil mit Ausnahme einiger Systeme, die Magnesiumsulfat enthalten, keines bei Temperaturen oberhalb von 40° untersucht war, und sich auch bei tieferen Temperaturen manche Lücken zeigten. Jetzt ist die Arbeit so weit vorgerückt, daß ich rasch hintereinander eine größere Anzahl dieser Polythermen bringen kann.

Das System $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

MARIGNAC⁴⁾ hat mit Sicherheit das dem Löweit entsprechende Doppelsalz $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{aq}$ nachgewiesen. Die Darstellung des dem Astrakanit entsprechenden Tetrahydrats war nicht reproduzierbar. F. A. H. SCHREINEMAKERS und D. J. VAN PROOIJ⁵⁾ erkannten die Existenz des dem Vanthoffit ähnlichen Doppelsalzes $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

R. M. CAVEN und W. JOHNSTON⁶⁾ stellten die Isothermen des

¹⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 369.

²⁾ I. KOPPEL, Z. phys. Chem. **42** (1903), 1; **52** (1905), 385.

³⁾ R. M. CAVEN u. W. JOHNSTON, Journ. Chem. Soc. (1924), 1428; (1926), 2628; (1927), 2358; (1928), 2506.

⁴⁾ MARIGNAC, Ann. Min. **9** (1856), 22.

⁵⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS u. D. J. VAN PROOIJ, Amsterd. Akademieber. **21** (1913), 1367.

⁶⁾ R. M. CAVEN u. W. JOHNSTON, Journ. Chem. Soc. (1928), 2507.

Systems bei 0, 25 und 35° fest. Ich untersuchte die Isotherme bei 97°.¹⁾ Jetzt habe ich zur Vervollständigung des Zahlenmaterials die Isotherme bei 50° (Tabelle 1, Fig. 1) und eine Anzahl von Zweisalzpunkten und Löslichkeitswerten von Doppelsalzen ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 1.

| Lösung | | | | Bodenkörper | | | | |
|---------------------------------|-------------------|-------|-------|---------------------------------|-------------------|-------|------|--|
| Gewichts- | x-m- | | | Gewichts- | x-m- | | | |
| prozente | Darstellung | x | m | prozente | Darstellung | x | m | |
| Na ₂ SO ₄ | MnSO ₄ | x | m | Na ₂ SO ₄ | MnSO ₄ | x | m | |
| 0,0 | 37,3 | 0,0 | 14,0 | — | — | — | — | MnSO ₄ · aq |
| 4,70 | 33,22 | 13,07 | 13,63 | 3,0 | 46,85 | 6,38 | 8,4 | „ |
| 7,09 | 31,60 | 19,23 | 13,27 | — | — | — | — | „ |
| 8,57 | 30,95 | 22,75 | 12,68 | 2,0 | 54,8 | 3,74 | 4,01 | „ |
| — | — | 24,01 | 12,40 | — | — | — | — | MnSO ₄ · aq + |
| 9,95 | 29,25 | 26,58 | 12,80 | 32,45 | 37,40 | 47,96 | 3,52 | MnSO ₄ · Na ₂ SO ₄ · 2 aq. |
| 12,45 | 24,89 | 34,72 | 13,79 | 25,6 | 34,1 | 44,35 | 5,51 | MnSO ₄ · Na ₂ SO ₄ · 2 aq. |
| 13,59 | 22,42 | 39,18 | 14,56 | 31,72 | 36,68 | 47,90 | 3,27 | „ |
| 16,42 | 18,33 | 48,5 | 15,31 | 32,64 | 35,86 | 49,2 | 3,93 | „ |
| 17,17 | 17,53 | 51,01 | 15,32 | 31,35 | 27,85 | 54,48 | 4,23 | MnSO ₄ · Na ₂ SO ₄ · 2 aq + |
| 18,62 | 14,91 | 57,1 | 16,02 | 42,80 | 19,75 | 69,50 | 4,85 | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ |
| 20,78 | 11,59 | 65,59 | 16,78 | 55,02 | 21,13 | 73,5 | 2,51 | „ |
| 23,04 | 7,84 | 75,7 | 17,34 | 58,85 | 21,15 | 77,7 | 2,0 | „ |
| 25,99 | 5,16 | 84,2 | 17,53 | 52,82 | 16,23 | 77,55 | 3,58 | „ |
| 27,76 | 3,09 | 89,9 | 17,47 | 52,60 | 14,52 | 79,4 | 3,86 | „ |
| 30,2 | 2,68 | 92,1 | 16,17 | — | — | — | — | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ + |
| 31,80 | 0,0 | 100 | 17,0 | — | — | — | — | Na ₂ SO ₄ |

Tabelle 2.

| t° | Lösung | | | | Bodenkörper | | | | |
|----|---------------------------------|-------------------|-------|-------|---------------------------------|-------------------|-------|------|--|
| | Gewichts- | x-m- | | | Gewichts- | x-m- | | | |
| | | Darstellung | x | m | | Darstellung | x | | |
| | Na ₂ SO ₄ | MnSO ₄ | x | m | Na ₂ SO ₄ | MnSO ₄ | x | m | |
| 11 | 7,52 | 33,50 | 19,28 | 11,93 | 6,27 | 48,03 | 12,18 | 7,01 | MnSO ₄ · 5 aq + |
| | 10,45 | 29,0 | 27,7 | 12,66 | 28,08 | 24,52 | 54,9 | 7,32 | MnSO ₄ · Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O + |
| 25 | 28,64 | 8,62 | 77,9 | 13,38 | 57,75 | 19,20 | 76,15 | 2,40 | Na ₂ SO ₄ · 10 aq. |
| 30 | 27,64 | 6,40 | 82,1 | 15,43 | — | — | — | — | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ metast. |
| 41 | 7,52 | 32,28 | 19,86 | 12,55 | 13,65 | 39,20 | 27,03 | 7,36 | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ + |
| | 18,09 | 17,13 | 52,65 | 14,83 | 27,92 | 26,80 | 52,6 | 5,22 | Na ₂ SO ₄ · 10 aq. |
| | 24,73 | 7,93 | 77,15 | 16,58 | 51,44 | 17,46 | 75,4 | 3,6 | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ · 2 aq. |
| | 34,38 | 2,50 | 93,5 | 13,57 | 55,66 | 15,59 | 79,2 | 3,23 | MnSO ₄ · 3 Na ₂ SO ₄ + |
| | | | | | | | | | Na ₂ SO ₄ |

¹⁾ A. u. H. BENRATH, I. c.

Unter der $x-m$ -Darstellung verstehe ich die von E. JÄNECKE angegebene graphische Darstellung, nach welcher das Mischungsverhältnis der Salze als Abszisse, die Verdünnung als Ordinate aufgetragen wird. Beträgt die auf Na_2SO_4 entfallende Komponente des Mischungsverhältnisses x , so ergibt sich für das MnSO_4 die Komponente $100 - x$. Die Verdünnung m ist die Anzahl von Molen

Wasser, die auf ein Mol des Salzes oder des Salzgemisches entfällt. Wählt man als dritte, auf den beiden anderen senkrecht stehende Koordinate die Temperatur, so erhält man die $x-m$ -Polytherme, die in Fig. 2 in Parallelprojektion gegeben ist. Die von CAVEN stammenden Werte sind mit einem Dreieck, die meinigen mit einem Kreuzchen bezeichnet. Sie ergänzen sich in ausgezeich-

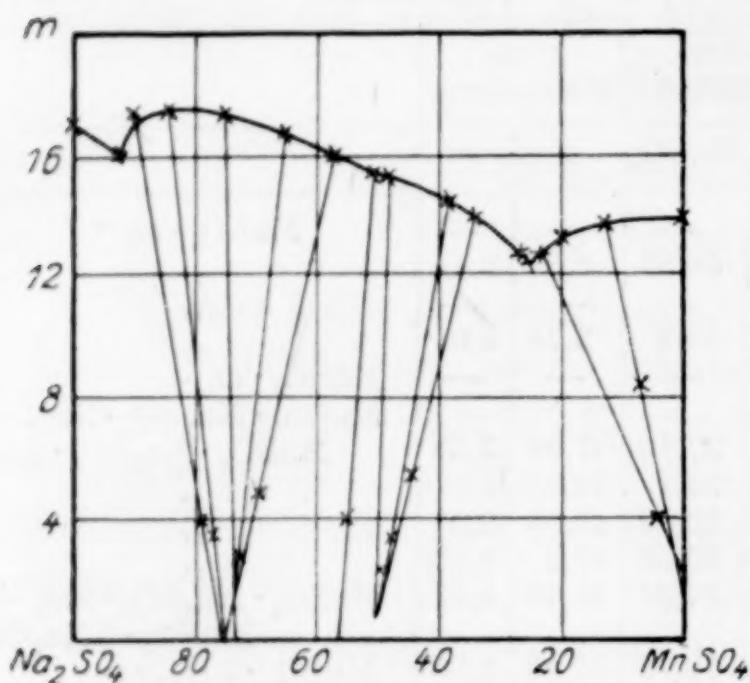


Fig. 1. 50°.

neter Weise, während die von SCHREINEMAKERS angegebenen sich nicht einordnen lassen.

Interessant ist es, daß CAVEN bei 35° das Doppelsalz $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ nicht gefunden hat, obwohl die Rührdauer 3 Tage betrug. Das kommt daher, daß dieses Salz, ähnlich wie der Vanthoffit, in der Nähe seines Umwandlungspunktes nur äußerst langsam entsteht und vergeht. Bei 25° z. B. habe ich das bei höherer Temperatur hergestellte Doppelsalz 3 Tage lang mit Wasser gerührt, ohne daß es sich zerlegt hätte. Der bei diesem Versuch gefundene Wert für m beträgt aber für diesen Punkt 13,38, während CAVEN für die Lösung, die dasselbe Mischungsverhältnis besitzt, $m \sim 21$ gefunden hat.

Die Lösung des Doppelsalzes ist also viel konzentrierter als die gesättigte Lösung der Komponenten, woraus erhellts, daß sie metastabil ist. Extrapoliert man nun aus diesem metastabilen Wert bei 25° und dem analogen Wert bei 50° die Verdünnung bei 35° für $x = 75$, so erhält man $m = 15,74$, während CAVEN 13,74 gefunden hat. Das Doppelsalz, das CAVEN als Bodenkörper hatte, war also metastabil. Das bei 35° stabile Doppelsalz ist, wie SCHREINEMAKERS erkannt hat, $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. Anzeichen für das Auf-

treten des Doppelsalzes $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ haben weder Herr CAVEN noch ich gefunden.

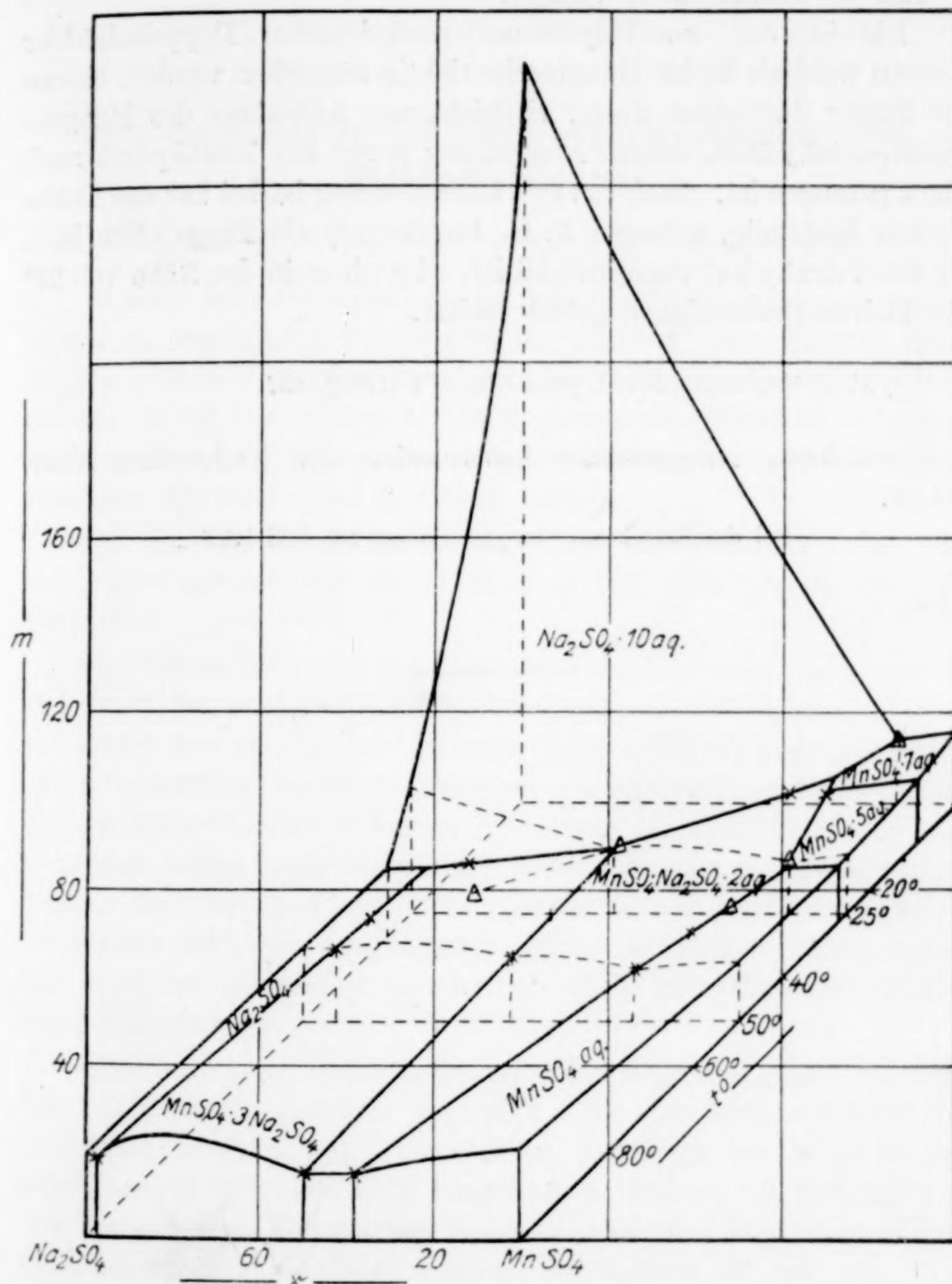


Fig. 2.

Die von SCHREINEMAKERS statt des Doppelsalzes $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angegebene Verbindung $10\text{MnSO}_4 \cdot 9\text{Na}_2\text{SO}_4$ besteht nicht, obwohl sie aus den Versuchsergebnissen nach der Restmethode extra-

poliert worden ist. Der Grund dafür ist, daß das Doppelsalz $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beim kristallisieren Mangansulfat mitreißt, so daß die Restmethode versagt.

Die in der x - m -Polytherme erscheinenden Doppelsalzfelder können wohl als in der Hauptsache richtig angesehen werden, ebenso die Felder der reinen Salze, vielleicht mit Ausnahme des Mangansulfatpentahydrats, dessen Abgrenzung gegen das Tetrahydrat noch nicht gelungen ist. Nach CAVEN's Untersuchung ist bei 25° das Tetrahydrat beständig, während F. G. COTTRELL¹⁾ die Frage offen läßt, ob das Tetrahydrat ganz instabil ist, oder ob es in der Nähe von 25° ein kleines Beständigkeitssgebiet besitzt.

¹⁾ F. G. COTTRELL, Journ. phys. Chem. 4 (1900), 637.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1929.

Über neue Antipyrin-Einlagerungsverbindungen von Metallperchloraten.

Von ERNST WILKE-DÖRFURT und OTTO SCHLIEPHAKE.

In einer früheren Arbeit hatten wir zur Stabilisierung der sonst schwer zu erhaltenden Perchlorate der seltenen Erden¹⁾ unter einer großen Anzahl daraufhin von uns untersuchter organischer Substanzen einzig im Antipyrin einen geeigneten Hilfsstoff gefunden und in den Antipyrin-Einlagerungsverbindungen recht beständige komplexe Erdperchlorate gewinnen können.

Die vorliegende Mitteilung berichtet über weitere Salze, die durch Einlagerung von Antipyrin in andere Metallperchlorate entstehen.

Die Darstellung der im folgenden beschriebenen Salze gelang uns durch Zusammenbringen der entsprechenden Metallsalzlösungen, verwendet wurden Chloride, Nitrate, Sulfate, bei Zimmertemperatur mit den gleichfalls wäßrigen Lösungen von Antipyrin und von reinem Ammoniumperchlorat, wobei im Einzelfalle der Löslichkeit des entstehenden Antipyrinperchlorats angepaßte Konzentrationen zu wählen waren. Nur für das Chrom(3)salz gelten in bezug auf die Arbeits temperatur und das Ausgangssalz bestimmte andere Bedingungen, und auch das Bariumsalz konnten wir allein vom Bariumperchlorat aus gewinnen.

Allgemein kann über die neuen Salze folgendes gesagt werden: Sie kristallisieren sämtlich wasserfrei. Bei der Mehrzahl tritt die Koordinationszahl 6 auf. Abweichend davon ist sie beim Silbersalz 3, beim Kupfer- und beim Uranylsalz 5. Das bei den entsprechenden Verbindungen der seltenen Erden beobachtete, auch ihnen eigen tümliche große Kristallisierungsvermögen lieferte sie bei der Herstellung in gut kristallisierter Form und sogleich analysenrein. Sie sind bis auf das Thoriumsalz aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisierbar. Die stabilisierende Wirkung der Einlagerung äußert sich auch in einer verhältnismäßig großen thermischen Beständig-

¹⁾ WILKE-DÖRFURT u. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 129.

keit dieser Perchlorate. Bis auf das Salz des (selbst niedrig schmelzenden) Zinks vom Schmelzpunkt 99° schmelzen sie bei Temperaturen zwischen 153° [Fe(2)-] und 252° (Th-Salz) und lassen sich zum Teil erheblich über diese Temperaturen hinaus erhitzen, bevor Zersetzung unter Verfärbung nach dunkleren Tönen und schließlich Verpuffung eintritt. Bezuglich der Beständigkeit gegen Wasser wird beim Thoriumsalz eine Grenze der stabilisierenden Wirkung sichtbar: hier vermag sie die starke Neigung der Salze des vierwertigen Elementes zur Hydrolyse, wenigstens in heißen Lösungen, nicht mehr ganz aufzuheben. Für die Farbe der Salze ist hauptsächlich diejenige des metallischen Kations bestimmend, entsprechend abgeblätt durch den Antipyringehalt. Die auch hier von uns zur Beschreibung herangezogenen Löslichkeiten der Salze in Wasser bei 20° weisen große Verschiedenheiten auf. Sie liegen zwischen den Grenzwerten 91,1 für das Ba- und 0,065 g in 100 cm³ Lösung beim Chrom(3)salz. Wir ermittelten sie, indem wir in einem Thermostaten das Gleichgewicht zwischen Salz und Wasser sich einstellen ließen, was in der Regel nach einer, in Ausnahmefällen nach mehreren Wochen geschehen war, und dann eine Probe der Lösung mit einer Pipette, die an ihrer Spitze einen filtrierenden Wattebausch trug, heraushebten und analysierten.

In die Beschreibung der Salze haben wir auch die Dichten aufgenommen. Diese wurden mit Hilfe der Versuchsmethodik, die von WILHELM BILTZ und seinen Mitarbeitern vielfach benutzt wurde, ermittelt.¹⁾

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Dichten der in unserer früheren Arbeit²⁾ beschriebenen Hexaantipyrinperchlorate und -jodide des Lanthans, Neodyms, Cers und Yttriums bestimmt. Sie sind mit den zugehörigen Molvolumen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Es wurde das Pyknometer nach G. F. HÜTTIG [W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 260] verwendet mit der von W. BILTZ und Mitarbeitern ausgebildeten Petroleum-Hochvakuumtechnik. [Vgl. z. B.: W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 130; W. BILTZ u. G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 337.] Herrn G. BALZ, der seine im Laboratorium von W. BILTZ gesammelten Erfahrungen über Dichtebestimmungen uns zur Verfügung stellte, danken wir hier, wie auch Herrn E. MERKLE, der die Dichtebestimmungen der hier beschriebenen Salze im hiesigen Laboratorium ausführte und die Berechnung der Molvolumina vornahm. — Die Dichtewerte halten wir für genau innerhalb $\pm 0,07\%$ der Einzelwerte.

²⁾ WILKE-DÖRFURT u. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 137.

| Kation A = Antipyrin | Perchlorat | | Jodid | |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | $d_{25/4}$ | Molvolumen | $d_{25/4}$ | Molvolumen |
| La(A) ₆ | 1,379 | 1135 | 1,529 | 1078 |
| Nd(A) ₆ | 1,409 | 1115 | 1,518 | 1089 |
| Ce(A) ₆ | 1,420 | 1103 | 1,529 | 1079 |
| Y(A) ₆ | 1,365 | 1109 | 1,491 | 1071 |

Zur Analyse der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Salze wurde ebenso verfahren wie bei den entsprechenden Perchloraten der seltenen Erden¹⁾: die Probe wurde mit Hilfe konz. Schwefelsäure durch Abrauchen und Glühen in das Sulfat, oder, wenn dies nicht glühbeständig, in das Oxyd übergeführt. Trotz der großen Menge Kohlenstoff, die bei der Zersetzung des Antipyrins auftritt, gelingt es bei hinreichend vorsichtiger Arbeitsweise auch die leicht reduzierbaren Salze des Silbers, Bleis, Zinks und Cadmiums so zu analysieren.

Hexaantipyrinperchlorate der zweiwertigen Metalle Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Blei, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

Magnesiumhexaantipyrinperchlorat, [Mg(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂.

Erhalten aus 2,45 g MgSO₄·7aq, gelöst in 20 cm³ Wasser und 11,3 g Antipyrin und 2,35 g NH₄ClO₄ in zusammen etwa 40 cm³ Wasser als farblose feine Nadeln. Schmelzpunkt 209° ziemlich scharf, beständig bis 255°. Löslichkeit 7,69 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,354^2)$, Molvol. 998.

Angewandt 0,2973 g, gef. 0,0278 g MgSO₄
 „ 0,3376 g „ 0,0304 „ „
 „ 0,1856 g „ 21,6 cm³ N (23°, 733 mm).

Gefunden: 1,98% Mg, 1,82% Mg, 12,58% N.

Berechnet für [Mg(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 1,71% Mg, 12,43% N.

Calciumhexaantipyrinperchlorat, [Ca(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂.

Ausgangslösungen: verdünnte wäßrige Lösungen von 1 Mol Ca-Nitrat (wasserfrei), 6 Mol Antipyrin, 2 Mol NH₄-Perchlorat. Nach kurzem Stehen erscheinen feine farblose Nadeln, dem Mg-Salz ganz ähnlich. Schmelzpunkt 256° unter beginnender Zersetzung. Löslichkeit 2,78 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,316$, Molvol. 1083.

Angewandt 0,2088 g, gef. 0,0214 g CaSO₄
 „ 0,1427 g, „ 0,0146 g
 „ 0,1260 g, „ 14,05 cm³ N (24°, 783 mm).

Gefunden: 3,02% Ca, 3,01% Ca, 12,07% N.

Berechnet für [Ca(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 2,93% Ca, 12,30% N.

¹⁾ WILKE-DÖRFURT u. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 138.

²⁾ Beobachter (auch der Dichten der folgenden Salze): E. MERKLE.

Strontiumhexaantipyrinperchlorat, $[\text{Sr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

In entsprechender Weise aus 20 cm^3 0,5 molarer - Sr-Nitratlösung und 25 cm^3 2,4 molarer - Antipyrinlösung und 12 cm^3 kalt gesättigter Lösung von Ammonperchlorat bereitet, erschien das Salz in großen seidenglänzenden Tafeln ($10 \cdot 6 \text{ mm}$), die unter dem Mikroskop längsfaserig und von asbestähnlichem Aussehen waren. Schmelzpunkt $235-236^\circ$; die gelbe Schmelze bräunt sich bei 240° und beginnt sich zu zersetzen. Löslichkeit 9,68 g in 100 cm^3 Lösung bei 20° . $d_{20/4} = 1,345$, Molvol. 1052.

Angewandt 0,2460 g, gef. 0,0320 g SrSO_4

„ 0,4776 g, „ 0,0612 g „

„ 0,1561 g, „ $17,50 \text{ cm}^3$ N (23° , 738 mm).

Gefunden: $6,20\%$ Sr, $6,11\%$ Sr, $12,17\%$ N.

Berechnet für $[\text{Sr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$: $6,19\%$ Sr, $11,88\%$ N.

Bariumhexaantipyrinperchlorat, $[\text{Ba}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

Die Darstellung dieses sehr leicht löslichen Salzes bereitet einige Schwierigkeit. Sie gelang uns nicht aus den erheblich schwerer löslichen Ba-Salzen: Chlorid, Nitrat, Acetat, sondern nur aus dem Perchlorat. Löst man 10 g Ba-Perchlorat mit 34 g Antipyrin in 50 cm^3 heißen Wassers, so kristallisiert aus der erkalteten Lösung die Einlagerungsverbindung in Form farbloser Säulen. Aus verdünnteren Lösungen erhält man nach wochenlangem Eindunsten zentimetergroße Tafeln, die im Gegensatz zum Strontiumsalz glasklar sind. In jedem Falle entstehen die Kristalle in einer sirupösen Mutterlauge, aus der sie nur mit starken Ausbeuteverlusten abzutrennen sind. Trotz seiner großen Löslichkeit, 91,1 g in 100 cm^3 Lösung bei 20° , ist das Salz, durch die Antipyrineinlagerung stabilisiert, im Gegensatz zu dem zerfließlichen Ba-Perchlorat nicht hygroskopisch, so daß es, nach der Isolierung mit Wasser gewaschen, leicht lufttrocken erhalten werden kann. Schmelzpunkt 179° , scharf; die farblose Schmelze beginnt erst oberhalb 250° unter Braunfärbung sich zu zersetzen. Die Temperaturbeständigkeit der drei Erdalkalisalze nimmt mit steigendem Atomgewicht des Metalles deutlich zu. $d_{20/4} = 1,347$, Molvol. 1087.

Angewandt 0,2003 g, gef. 0,0322 g BaSO_4

„ 0,2259 g, „ 0,0360 g „

„ 0,1598 g, „ $16,7 \text{ cm}^3$ N (23° , 732 mm).

Gefunden: $9,46\%$ Ba, $9,38\%$ Ba, $11,27\%$ N.

Berechnet für $[\text{Ba}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$: $9,38\%$ Ba, $11,47\%$ N.

Zinkhexaantipyrinperchlorat, $[\text{Zn}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

Das Salz wurde bereitet aus wäßrigen Lösungen von 0,01 Mol Zinksulfat, 0,06 Mol Antipyrin und 0,02 Mol Ammoniumperchlorat bei einem Gesamtvolumen von 50 cm³. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich kreuzweise verwachsene, farblose, klare Kristalle aus. Schmelzpunkt 99°, scharf, unzersetzt, das Salz ist beständig bis 245°. Löslichkeit 10,2 g in 100 cm³ Lösung (20°). $d_{25/4} = 1,408$. Molvol. 989.

Angewandt 0,2684 g, gef. 0,0300 g ZnSO_4

„ 0,5323 g, „ 0,0621 g

„ 0,1708 g, „ 19,15 cm³ N (23,5°, 738 mm).

Gefunden: 4,55% Zn, 4,73% Zn, 12,16% N.

Berechnet für $[\text{Zn}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$: 4,69% Zn, 12,07% N.

Cadmiumhexaantipyrinperchlorat, $[\text{Cd}(\text{COCH}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

In entsprechender Weise unter Verwendung von Cadmiumnitratlösung bereitet, entstand das Salz nach eintägigem Stehen in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 188°, scharf, es zersetzt sich oberhalb 260°. Löslichkeit 7,54 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,399$, Molvol. 1029.

Angewandt 0,2086 g, gef. 0,0294 g CdSO_4

„ 0,2782 g, „ 0,0400 g

„ 0,1664 g, „ 17,8 cm³ N (24°, 738 mm).

Gefunden: 7,60% Cd, 7,75% Cd, 11,58% N.

Berechnet für $[\text{Cd}(\text{COCH}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$: 7,80% Cd, 11,67% N.

Bleihexaantipyrinperchlorat, $[\text{Pb}(\text{COCH}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

In gleicher Weise wie die vorigen erhielten wir dieses Salz aus Bleinitratlösung sogleich nach dem Zusammengießen der Lösungen als drusig angeordnete, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 154°, scharf, Zersetzung beginnt erst oberhalb 270°. Löslichkeit 5,44 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,455$, Molvol. 1054.

Angewandt 0,2638 g, gef. 0,0518 g PbSO_4

„ 0,1052 g, „ 10,5 cm³ N (21°, 740 mm).

Gefunden: 13,42% Pb, 10,99% N.

Berechnet für $[\text{Pb}(\text{COCH}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$: 13,50% Pb, 10,95% N.

Mangan(2)hexaantipyrinperchlorat, $\text{Mn}(\text{COCH}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$.

Das Salz ist darstellbar aus Mangan(2)-sulfat, -chlorid oder -nitrat, z. B. aus 0,1 Mol $\text{MnCl}_2 + 4 \text{aq}$, 0,06 Mol Antipyrin und 0,02 Mol NH_4 -Perchlorat bei 80—100 cm³ Gesamtvolumen bei Zimmertemperatur. Beim langsamen Erkalten der warmen Lösung (etwa 60 cm³) erhielten wir 3 cm lange Nadeln von ganz schwach gelbstichigem zartrosa Farbton. Schmelzpunkt 197°, scharf;

Zersetzung oberhalb 260°. Löslichkeit 3,63 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{20/4} = 1,362$, Molvol. 1016.

Angewandt 0,1740 g, gef. 0,0183 g MnSO₄

„ 0,2940 g, „ 0,0314 g „

„ 0,1093 g, „ 12,15 cm³ N (22°, 735 mm).

Gefunden: 3,83% Mn, 3,88% Mn, 12,11% N.

Berechnet für [Mn(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 3,97% Mn, 12,15% N.

Eisen(2)hexaantipyrinperchlorat, [Fe(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂.

Die Bereitung dieses Salzes gelang schwierig, weil es trotz der Einlagerung von Antipyrin äußerst leicht oxydierbar ist. Eine Stabilisierung, wie sie bei den früher¹⁾ von uns beschriebenen Cerosalzen möglich war, ist hier nicht erreichbar. Zur Darstellung wurden 5 g MOHR'sches Salz in eine Lösung von 11,3 g Antipyrin und 2,35 g NH₄-Perchlorat in 50 cm³ Wasser bei Siedehitze im Kohlensäurestrom eingetragen. Nach der Lösung ließ man im gleichen, fast völlig angefüllten Kochkolben unter Fernhaltung von Luftsauerstoff erkalten. Am Boden des Kolschens schied sich nach eintägigem Stehen ein Kristallkuchen von hellgrünen derben Nadeln ab. Rasch abgesaugt und im Vakuum über Phosphorpentoxid und konz. Schwefelsäure getrocknet, war das Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten, wenn auch ein schwach bräunlicher Anflug beginnende Oxydation verriet. Unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln bezüglich Luftabschluß ließ sich das Salz aus Wasser unzersetzt umkristallieren. Auch im trockenen Zustand zerfallen die Kristalle bei Luftzutritt unter Braunfärbung. Die geringe Beständigkeit des Stoffes äußert sich beim Erhitzen: es beginnt bei etwa 153° unscharf zu schmelzen und zersetzt sich mit steigender Temperatur allmählich weiter. Wegen der Empfindlichkeit des Salzes gelang eine genaue Bestimmung der Löslichkeit nicht. Sie ist >7 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{20/4} = 1,383$, Molvol. 1000 (mit Rücksicht auf die Luftempfindlichkeit des Stoffes unsichere Werte).

Angewandt 0,3002 g, gef. 0,0178 g Fe₂O₃

„ 0,2236 g, „ 25,4 cm³ N (24°, 734 mm).

Gefunden: 4,15% Fe, 12,23% N.

Berechnet für [Fe(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 4,04% Fe, 12,15% N.

Kobalt(2)hexaantipyrinperchlorat, [CO(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂.

Das Salz ist gewinnbar aus Kobaltchlorid-hexahydrat 0,01 Mol, mit 0,06 Mol Antipyrin und 0,02 Mol NH₄-Perchlorat in verdünnter wässriger Lösung von Zimmertemperatur als pfirsichblütenfarbige,

¹⁾ WILKE-DÖRFURT u. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 137.

drusige Nadeln. Schmelzpunkt 178° , scharf, unter Bildung einer tiefblau gefärbten Schmelze; zersetzt sich unter Braunschwarzfärbung erst oberhalb 270° . Löslichkeit 6,64 g in 100 cm³ Lösung bei 20° . $d_{25/4} = 1,385$, Molvol. 1001.

Angewandt 0,2018 g, gef. 0,0217 g CoSO₄
 „ 0,6278 g, „ 0,0697 g „
 „ 0,2158 g, „ 23,75 cm³ N (23° , 736 mm).

Gefunden: 4,09% Co, 4,22% Co, 11,94% N.

Berechnet für [Co(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 4,26% Co, 12,12% N.

Nickel(2)hexaantipyrinperchlorat, [Ni(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂.

Entsprechend dem Kobaltsalz aus Nickelvitriol erhalten, stellt das Salz hellgelbgrüne Kristalle dar. Der Schmelzpunkt liegt fast 50° höher als der des Co-Salzes bei $225-227^{\circ}$, scharf, unter Zersetzung. Auch die Löslichkeit weicht von der des Co-Salzes stark ab, sie beträgt 17,75 g in 100 cm³ Lösung bei 20° . Schließlich differieren die Nickel- und die Kobaltverbindung auch erheblich in der Dichte, die für das Ni-Salz $d_{25/4} = 1,315$ ist, was einem Molvol. von 1053 entspricht.

Angewandt 0,8415 g, gef. 0,0934 g NiSO₄
 „ 0,4633 g, „ 0,0961 g Ni-Dimethylglyoxim
 „ 0,1556 g, „ 12,2 cm³ N (22° , 742 mm).

Gefunden: 4,21% Ni, 4,21% Ni, 12,15% N.

Berechnet für [Ni(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₂: 4,22% Ni, 12,13% N.

Hexaantipyrinperchlorate der dreiwertigen Metalle Aluminium, Eisen und Chrom und des vierwertigen Thoriums.

Aluminiumhexaantipyrinperchlorat, [Al(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₃.

Aus den wäßrigen Lösungen von 0,01 Mol Aluminiumchloridhydrat, 0,06 Mol Antipyrin und 0,03 Mol Ammonperchlorat wurde das Salz als sogleich ausfallender Niederschlag feiner Kristallnadeln gewonnen. Schmelzpunkt $259-261^{\circ}$ unter Zersetzung. Löslichkeit 1,09 g in 100 cm³ Lösung bei 20° . $d_{25/4} = 1,349$, Molvol. 1078.

Angewandt 0,2872 g, gef. 0,0106 g Al₂O₃
 „ 0,3103 g, „ 0,0119 g „
 „ 0,0951 g, „ 9,95 cm³ N ($22,5^{\circ}$, 763 mm).

Gefunden: 1,95% Al, 2,03% Al, 11,53% N.

Berechnet für [Al(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₃: 1,86% Al, 11,56% N.

Das bereits von R. WEINLAND¹⁾ und OTTO SCHMID dargestellte Eisen(3)hexaantipyrinperchlorat haben wir ebenfalls bereitet, und zwar in vereinfachter Arbeitsweise aus entsprechenden Mengen Eisen(3)-chlorid, Antipyrin und Ammoniumperchlorat und ergänzen die von

¹⁾ WEINLAND u. SCHMID, Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 261 (1923), 4.

den genannten Autoren gegebene Beschreibung des in orangeroten Tafeln kristallisierenden Stoffes durch Angabe seines Schmelzpunktes: 210° unter Zersetzung, seiner Löslichkeit: 0,24 g in 100 cm^3 Lösung bei 20° und seiner Dichte $d_{25/4} = 1,413$, Molvol. 1049. Daß wir das gleiche Salz in Händen hatten, wie WEINLAND und SCHMID, erwies uns die analytische Kontrolle des Eisenwertes, den wir an unserem Salze zu 3,80 und 3,76% fanden, während sich für $[\text{Fe}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6] \cdot (\text{ClO}_4)_3$ 3,77% Fe berechnet.

Chrom(3)hexaantipyrinperchlorat, $[\text{Cr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$.

Zur Darstellung wurden 1,34 g Hexaquochromichlorid mit 5,64 g Antipyrin auf dem Wasserbade 2 Stunden lang geschmolzen, bis der anfänglich klare, dunkelgrüne Sirup fast trocken war. Dann wurde mit 300 cm^3 kalten Wassers aufgenommen und aus dieser Lösung von Hexaantipyrinchromichlorid mit Ammonperchlorat das Salz als hellgraugrüner, feinkristalliner Niederschlag gefällt.¹⁾ Es schmilzt bei $254-256^{\circ}$ unter Zersetzung und ist auffallend schwer löslich: 0,065 g in 100 cm^3 Lösung bei 20° . $d_{25/4} = 1,362$, Molvol. 1086.

Angewandt 0,3404 g, gef. 0,0176 g Cr_2O_3

„ 0,3286 g, „ 0,0170 g „

„ 0,1190 g, „ $11,90 \text{ cm}^3$ N (21° , 748 mm).

Gefunden: 3,54% Cr, 3,54% Cr, 11,14% N.

Berechnet für $[\text{Cr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$: 3,52% Cr, 11,36% N.

Thoriumhexaantipyrinperchlorat, $[\text{Th}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_4$.

4,9 g Thoriumnitrat des Handels in 300 cm^3 Wasser wurden mit 30 cm^3 2 n-Antipyrinlösung vermischt. Auf Zusatz von kalt gesättigter Ammoniumperchloratlösung erfolgt ein zunächst klumpiger, dann schnell kristallin werdender Niederschlag des sogleich analysenreinen Salzes. Beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, erhält man eine öligtrübe Lösung, aus der nur ein an Thorium ärmeres Produkt wiederzuerhalten ist, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von basischem Thoriumsalz als Hydrolysenprodukt zeigt. Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei $272-275^{\circ}$ unter Zersetzung. Löslichkeit: 0,60 g in 100 cm^3 Lösung bei 20° . Der Wert kann trotz der Neigung des Stoffes zur Hydrolyse als hinreichend genau angesehen werden, weil bei 20° das Salz noch wasserbeständig ist.

¹⁾ Grundsätzliches über diese Bildungsreaktion enthält eine nachfolgende Abhandlung von WILKE-DÖRFURT u. MURECK.

Angewandt 0,5136 g, gef. 0,1239 g Th(SO₄)₂
 „ 0,3180 g, „ 0,0779 g „
 Gefunden: 13,20% Th, 12,91% Th.
 Berechnet für [Th(COC₁₀H₁₂N₂)₆](ClO₄)₄: 13,20% Th.

Bei den im vorstehenden beschriebenen Salzen hatten wir stets Hexaantipyrinsalze angetroffen. In einigen Ausnahmefällen stießen wir auf die Koordinationszahlen 5 und 3, die wir uns in jedem einzelnen Falle bemüht haben, durch besonders sorgsame analytische Kontrolle sicherzustellen. Wir gewannen folgende Antipyrinperchlorate mit einer von 6 abweichenden Koordinationszahl.

Kupfer(2)pentaantipyrinperchlorat, [Cu(COC₁₀H₁₂N₂)₅](ClO₄)₂.

Das Salz ist darstellbar aus Kupfersulfat, -chlorid oder -nitrat, z. B.: in 80 cm³ heißem Wassers werden gelöst 2,5 g Kupfervitriol, 11,3 g Antipyrin und 2,35 g Ammonperchlorat. Beim Erkalten scheidet die Lösung leuchtend hellgrüne, gut ausgebildete Kristalle aus. Schmelzpunkt 156—158° unter Zersetzung. Löslichkeit 3,87 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,374$, Molvol. 875.

Angewandt 0,1944 g, gef. 0,0127 g CuO
 „ 0,5535 g, „ 0,0366 g Cu₂S
 „ 0,5920 g, „ 0,0388 g Cu₂S
 „ 0,1090 g, „ 11,40 cm³ N (21°, 746 mm)
 „ 0,1858 g, „ 19,80 cm³ N (20,5°, 746 mm),
 Gefunden: 5,22% Cu, 5,28% Cu, 5,24% Cu, 11,62% N, 11,86% N.
 Berechnet für [Cu(COC₁₀H₁₂N₂)₅](ClO₄)₂: 5,28% Cu, 11,64% N.

Uranyl pentaantipyrinperchlorat, [UO₂(COC₁₀H₁₂N₂)₅](ClO₄)₂.

Darstellung: Man löst 5 g Uranylnitrat und 4,7 g Ammonperchlorat in 300 cm³ kalten Wassers und fällt unter gutem Umrühren mit 30 cm³ 2 n-Antipyrinlösung das schwer lösliche hellgelbe Salz aus. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man es in großen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 194—196°; es zersetzt sich erst oberhalb 270°. Löslichkeit 0,46 g in 100 cm³ Lösung bei 20°.

Angewandt 0,3550 g, gef. 0,0703 g U₃O₈
 „ 0,4577 g, „ 0,0917 g „
 „ 0,3696 g, „ 0,0737 g „
 „ 0,2285 g, „ 20,90 cm³ N (23°, 730 mm)
 „ 0,1340 g, „ 12,05 cm³ N (21°, 746 mm).
 Gefunden: 16,79% U, 16,99% U, 16,91% U, 9,85% N, 10,00% N.
 Berechnet für [UO₂(COC₁₀H₁₂N₂)₅](ClO₄)₂: 16,90% U, 9,94% N.

Silbertriantipyrrinperchlorat, [Ag(COC₁₀H₁₂N₂)₃]ClO₄.

Das Salz wurde gewonnen, als man eine kalte Lösung von 1,7 g Silbernitrat, 11 g Antipyrin und 2,4 g Ammoniumperchlorat in etwa

60 cm³ Wasser langsam im Dunkeln eindunsten ließ. Es entstanden nach 1—2 Tagen zentimetergroße, glasklare Kristalle, die sich am Licht allmählich dunkel färbten. Schmelzpunkt 138° unter Zersetzung. Löslichkeit 10,94 g in 100 cm³ Lösung bei 20°. $d_{25/4} = 1,513$, Molvol. 510.

Angewandt 0,2980 g, gef. 0,0542 g AgCl

„ 0,1552 g, „ 0,0307 g Ag₂SO₄

„ 0,1536 g, „ 0,0305 g Ag₂SO₄

„ 0,1188 g, „ 12,30 cm³ N (23°, 733 mm).

Gefunden: 13,69% Ag, 13,70% Ag, 13,75% Ag, 11,18% N.

Berechnet für [Ag(COC₁₀H₁₂N₂)₃]ClO₄: 13,99% Ag, 11,02% N.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1929.

Das Verteilungsgleichgewicht von Silber zwischen Blei und Aluminium, ein Beitrag zur Prüfung des Verteilungssatzes für kondensierte Systeme.

Von RICHARD LORENZ† und FRIEDRICH ERBE.

Mit 12 Figuren im Text.

A. Einleitung.

Für einen Stoff, der sich in zwei untereinander nicht oder nur teilweise mischbaren Flüssigkeiten löst, gilt der sogenannte Verteilungssatz. Er besagt, daß bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Molenbrüche des sich verteilenden Stoffes in beiden Phasen konstant ist. Er hat aber zwei Einschränkungen:

1. Der verteilte Stoff muß sich in beiden Phasen in demselben Molekularzustand befinden.
2. Jede der beiden entstehenden Lösungen muß den idealen Gasgesetzen gehorchen.

Verhältnismäßig leicht läßt sich der Fall übersehen, daß die erste Einschränkung wegfällt, d. h. daß der verteilte Stoff zwar ideale Lösungen, aber in beiden Phasen verschiedene Arten von Molekülen bildet. Wenn z. B. ein Molekül des verteilten Stoffes beim Übergang aus der Phase A in die Phase B in n Moleküle zerfällt, so gilt jetzt das Gesetz:

$$\frac{x}{y^n} = \text{konst.}$$

wobei x und y die Molenbrüche des Stoffes in der Phase A bzw. B sind. Dieser Fall wurde von NERNST theoretisch abgeleitet und für $n = 2$ experimentell bewiesen.¹⁾

Dagegen ist es viel schwieriger, die Gesetzmäßigkeiten festzustellen, wenn es sich um so konzentrierte Lösungen handelt, daß eine Gültigkeit der idealen Gasgesetze nicht mehr erwartet werden kann. Wie der einfache Verteilungssatz sich auf die Gesetze verdünnter Lösungen gründet, so baut sich das Verteilungsgesetz für

¹⁾ W. NERNST, Z. phys. Chem. 8 (1891), 110. NERNST nimmt aber statt der Molenbrüche räumliche Konzentrationen.

konzentrierte Lösungen auf den Gesetzmäßigkeiten auf, die die konzentrierten Lösungen beherrschen. Für die Eigenschaften konzentrierter Lösungen ist nicht mehr allein die Zahl der gelösten Moleküle maßgebend, sondern auch ihre spezielle Natur, vor allem ihre Volumina und ihre Attraktionskräfte, wie sie in der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS berücksichtigt werden. Also kann naturgemäß das Verteilungsgesetz für konzentrierte Lösungen keine so allgemeine Fassung haben, wie das der idealen, sondern muß Konstanten enthalten, die diesen speziellen Eigenschaften der beteiligten Moleküle Rechnung tragen. Die Verteilungsisothermen werden in diesem Falle von der geraden Linie abweichen und für jedes untersuchte System ihre besondere Form haben.

Die Bestimmung solcher Verteilungsisothermen für den Fall konzentrierter Lösungen und ihr Vergleich mit der Theorie ist der Zweck vorliegender Arbeit.

B. Experimenteller Teil.

I. Allgemeines.

Die Untersuchung wurde an geschmolzenen Metallen durchgeführt, und zwar wurden deshalb Metalle gewählt, weil Verteilungsercheinungen hier eine praktische Bedeutung haben. Es sei an den bekannten Prozeß der „Parkesierung“ erinnert, d. i. der Entsilberung von Blei durch Zinkzusatz.

Für den vorliegenden Zweck mußte ein solches System von drei Metallen verwendet werden, bei dem zwei Komponenten in flüssigem Zustand eine möglichst breite Mischungslücke aufweisen, während die dritte Komponente in beiden bis zu recht hohen Konzentrationen löslich ist.

Da die bestehende Theorie der Verteilung für konzentrierte Lösungen (S. 331) nur auf den Fall beschränkt ist, daß sich die Zusammensetzung der Phasen als Lösungsmittel nicht mit wachsendem Gehalt an der dritten Komponente ändert, d. h. daß keine gegenseitige, durch Zusatz der dritten Komponente veränderliche Löslichkeit der beiden als Lösungsmittel dienenden Phasen eintritt, so wurde für diese Untersuchung nach einem System gesucht, das diese Bedingungen in möglichst weitgehendem Maße erfüllt. Wie sich zeigte, ist dieser Fall wenigstens bei metallischen Systemen recht selten.

Von zweiphasigen metallischen Systemen sind überhaupt bisher nur wenige untersucht. Am besten bekannt sind diejenigen, die als

wenig mischbare Lösungsmittel Blei und Zink, und als verteiltes Metall Zinn oder Silber enthalten. Der Grund dafür, daß gerade diese Systeme bisher das meiste Interesse erweckt haben, liegt an der oben erwähnten praktischen Bedeutung.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Systems Zink-Zinn-Blei, wie sie von WRIGHT und THOMPSON¹⁾ bestimmt worden sind, zeigt bei 650° Fig. 1.

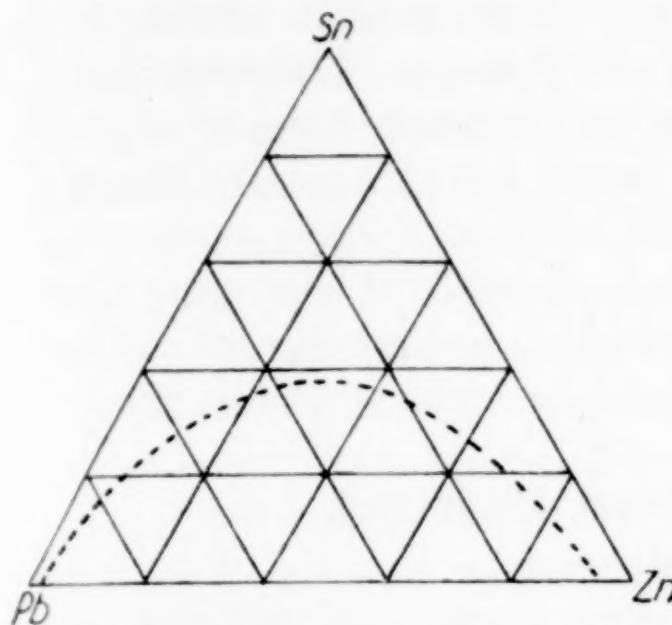


Fig. 1. Das System Zink-Zinn-Blei bei 650°.

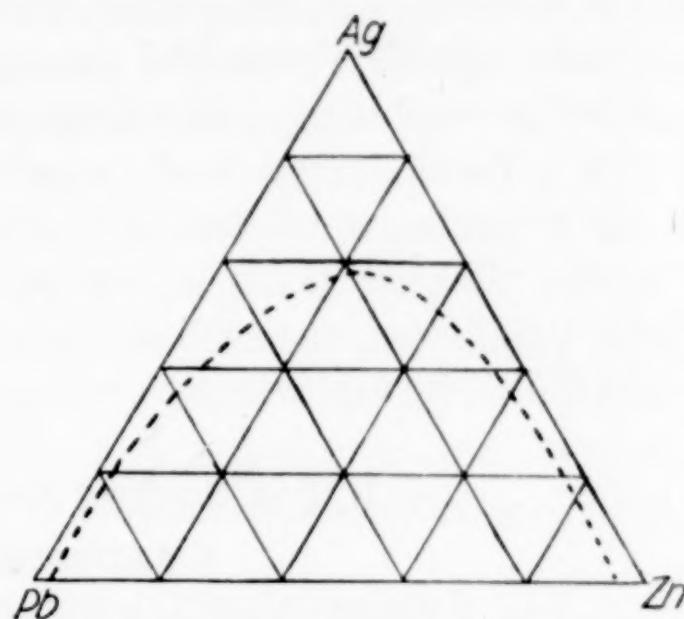


Fig. 2. Das System Zink-Silber-Blei bei 800°.

Man sieht, daß schon verhältnismäßig geringe Zusätze von Zinn die Zusammensetzung der Blei- und Zinkphase einander annähern, und daß schon bei etwa 38% Zinn die Mischungslücke verschwunden ist. Deshalb ist dieses System für vorliegende Zwecke ungeeignet.

Fig. 2²⁾ zeigt das System Zink-Silber-Blei bei etwa 800°, hier schließt sich die Mischungslücke bei etwas höheren Silberkonzentrationen als bei dem System Zink-Zinn-Blei.

Aber die Messungen sind nicht genau genug, um daraus Verteilungskoeffizienten berechnen zu können, sie stimmen auch nicht überein mit späteren Beobachtungen von POTDAR.³⁾ Dieser fand bei 540° für das Teilungsverhältnis des Silbers zwischen Blei und Zink Werte von 200—380, im Mittel etwa 300. Eine Abhängigkeit von der Konzentration konnte er nicht feststellen, aber seine höchst konzentrierten Lösungen enthielten nur 6% Silber, so daß eine Abweichung von dem idealen Verteilungssatze auch gar nicht zu erwarten war.

¹⁾ WRIGHT u. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. **45** (1889), 461.

²⁾ WRIGHT u. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. **50** (1892), 372.

³⁾ G. N. POTDAR, Journ. Coll. of Science Tokyo **25** (1908), IX.

Aber sowohl das System Zink-Zinn-Blei als auch das System Zink-Silber-Blei sind nicht sehr geeignet, weil die gegenseitige Löslichkeit von Blei und Zink schon ohne Zusätze beträchtlich ist.¹⁾

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die Metalle Blei und Aluminium als Lösungsmittel gewählt, erstens wegen der völligen Unmischbarkeit der reinen Metalle²⁾ (S. 319), und zweitens wegen der großen Dichtedifferenz, die das Trennen der Phasen erleichtert. Als verteilte Metalle wurden Zinn und Silber gewählt. Beide sind sowohl mit flüssigem Blei als auch mit flüssigem Aluminium vollständig mischbar.³⁾ Allerdings kommen zwischen Aluminium und Silber Verbindungen vor⁴⁾, nämlich AlAg_2 und AlAg_3 . Das könnte die Verhältnisse insofern komplizieren, als das Silber dann in den beiden Phasen nicht in der gleichen Molekülzahl vorliegt. Aber die Verbindungen zerfallen beim Schmelzen und werden also wahrscheinlich in der Schmelze nur in geringem Maße vorhanden sein.

II. Das System Aluminium-Silber-Blei.

I. Ausführung der Versuche.

Das System Aluminium-Silber-Blei wurde bei 750° und bei 1000° untersucht. Es wurden möglichst reine Metalle verwandt (Blei: MERCK 99,86%, Silber: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt 1000/fein, Aluminium: Heddernheimer Kupferwerke).

a) bei 750°.

Die Metalle wurden einzeln eingewogen, und zwar wurde die relative Menge von Blei und Aluminium bei allen Versuchen konstant gehalten (1 Atom Blei auf 2 Atome Aluminium), während die Silbermenge verändert wurde (von 0,02 Atomen Silber bis zu 4 Atomen Silber auf 1 Atom Blei). Die Gesamteinwagen wechselten zwischen 18 und 50 g.

Die Einwage erfolgte in einseitig zugeschmolzene Röhrchen aus Supremaxglas von etwa 14 mm Durchmesser, $1/2$ mm Wandstärke und 4—12 cm Länge. Nach der Einwage wurde das andere Ende auch zugeschmolzen und das Röhrchen in einen Schüttelofen⁵⁾ gebracht, dessen

¹⁾ SPRING, Z. anorg. Chem. **13** (1896), 29.

²⁾ GWYER, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 113.

³⁾ PETRENKO, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 202; GWYER, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 311; DEGENS, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 212.

⁴⁾ PETRENKO, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 49.

⁵⁾ R. LORENZ, W. FRAENKEL u. J. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 247.

Temperatur durch ein Thermoelement (Eisen-Konstantan, kalte Lötstelle etwa 18°) gemessen wurde und auf $\pm 5^{\circ}$ konstant gehalten werden konnte. Es wurde 2 Stunden bei 750° geschüttelt und 1 Stunde bei derselben Temperatur absitzen gelassen; die lange Schütteldauer wurde deshalb für notwendig gehalten, weil sich das Silber 210° unter seinem Schmelzpunkt (961°) auflösen mußte. Dann wurde das Röhrchen herausgenommen und in Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt. Dieses Abschreckmittel wurde gewählt, weil Wasser zu plötzlich wirkte und die Röhrchen zersprangen. Allerdings sprangen auch beim Abschrecken mit Tetrachlorkohlenstoff etwa die Hälfte der Röhrchen, und die Versuche waren dadurch unbrauchbar.

Die erstarrte Schmelze (Längsschnitt Fig. 3) hatte ungefähr in der Mitte eine Einschnürung, die die Phasengrenze anzeigen sollte. Manchmal war der Zusammenhang zwischen den Phasen, der unten befindlichen schwereren, bleireichen und der oberen aluminiumreichen, sehr locker und sie konnten leicht auseinandergebrochen werden. Stets fand sich in den Röhrchen etwas graues, pulverförmiges Oxyd, dessen Menge aber meist unter $0,1\%$ lag.

Die Phasengrenze war, wie besonders das mikroskopische Bild zeigte (S. 320), sehr scharf.

Für die Analyse wurde von dem Metallzylinder (Fig. 3) ringsum eine Schicht von 1—2 mm Dicke abgedreht und verworfen. Dann wurde die leichtere und ebenso die schwerere Phase je 1 mm von der Phasengrenze entfernt abgeschnitten und in 3 bzw. 2 Schichten zerlegt.

Die Aluminiumlegierungen wurden in HNO_3 1 : 4, und die Bleilegierungen in HNO_3 1 : 2 gelöst, und der Silbergehalt durch Titration mit n/10- oder n/50-Rhodanammonlösung bestimmt. In den Proben der leichten Phase wurde stets noch der Bleigehalt bestimmt, und zwar als Bleisulfat im Filtrat vom Silberrhodanidniederschlag. Der Aluminiumgehalt der schwereren Phase wurde nur bei wenigen Versuchen ermittelt und stets minimal gefunden.

Höhere Silbereinwagen als 4 Atome auf 1 Atom Blei wurden nicht gemacht, da nach dem Silber-Aluminium-diagramm Legierungen mit 90% Silber bei 750° nicht mehr flüssig sind.

b) bei 1000° .

Da Quarz von Aluminium angegriffen wird (unter Bildung von metallischem Silicium) wurden Röhrentiegel aus Pythagorasmaterial verwandt (Länge 100 mm, innerer Durchmesser 15 mm, Wandstärke 2,5 mm). Als Deckel wurde ein gut passendes Plättchen (P, Fig. 4) aus Asbestschiefer aufgekittet, zum Kitten wurde ein Gemisch von MARQUARDT-

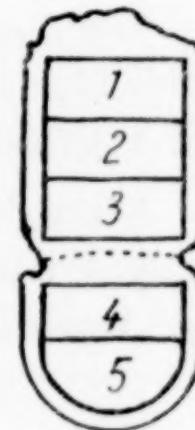


Fig. 3.

scher Porzellanmasse und Wasserglas verwandt. Oben und unten waren Eisenplatten (*E*) aufgelegt, die durch zwei Eisenstäbe gegen einander festgeschraubt waren und den Deckel fest aufpreßten.

In diese Röhrchen wurden die Metalle eingewogen und zwar in Gesamtmengen von 23—56 g, während die relativen Mengen wechselten von 0,02 Atomen Ag, 1 Atom Pb, 2 Atomen Al bis 8 Atome Ag, 1 Atom Pb, 2 Atome Al.

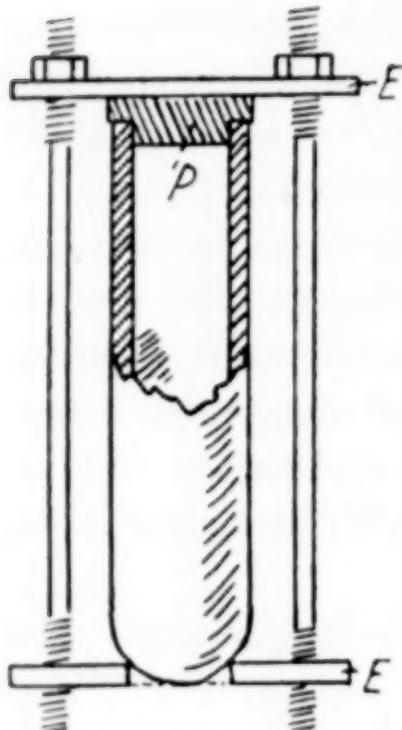


Fig. 4.

Es wurde bei 1000° etwa 15 Minuten geschüttelt und 1—2 Stunden absitzen gelassen. Die Temperaturmessung geschah mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement, die kalte Lötstelle war etwa 18° . Da die Versuchstemperatur über der Schmelztemperatur der höchstschmelzenden Komponente (Ag, 961°) lag, wurde die wesentlich kürzere Schütteldauer für genügend erachtet. Bei der Variation der Absitzdauer zwischen 1 und 2 Stunden konnten keine Unterschiede beobachtet werden.

Das Abschrecken konnte in kaltem Wasser geschehen, ohne daß ein Röhrchen je sprang. Freilich waren sie nachher brüchig und konnten nicht noch einmal verwandt werden.

Der Verschluß erwies sich als vollkommen metalldicht und so luftdicht, daß nie wesentlich größere Oxydmengen als bei Versuchen mit zugeschmolzenen Röhrchen beobachtet wurden.

Die weitere Behandlung der erstarrten Metallschmelzen und die Analyse waren vollkommen analog der bei der Versuchsreihe von 750° beschriebenen.

2. Analysenergebnisse.

Die Ergebnisse der Analysen dieser beiden Versuchsserien sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken:

Versuch Nr. 25 ist ohne Silberzusatz gemacht. Bei den letzten Versuchen (von 39 an) nimmt die Menge der schweren Phase in der erstarrten Schmelze stark ab, bei 41 ist nur so wenig davon vorhanden, daß keine Analyse gemacht werden konnte, bei 42 ist sie ganz verschwunden; dieser Versuch fällt also in das Gebiet vollkommener Mischbarkeit.

Tabelle 1.

750°.

| Nr. | Relative Einwage 10 At. Pb 20 At. Al At. Ag | Leichtere Phase | | | Schwerere Phase | | |
|-----|---|-----------------|--------|------|-----------------|--------|------|
| | | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | Schicht Nr. | % Ag | % Al |
| 4 | 0,2 | 1 | 3,364 | 1,97 | 4 | 0,0977 | — |
| | | 2 | 3,381 | | 5 | 0,0941 | — |
| | | 3 | 3,248 | 3,29 | | | |
| 5 | 0,3 | 1 | 5,06 | 1,89 | 4 | 0,1415 | — |
| | | 2 | 5,02 | 1,96 | 5 | 0,1418 | — |
| | | 3 | 4,99 | 2,12 | | | |
| 6 | 0,4 | 1 | 6,316 | 5,28 | 4 | 0,2065 | — |
| 7 | 0,6 | 1 | 9,731 | 2,1 | | | |
| | | 2 | 9,617 | 4,25 | 4 | 0,283 | — |
| | | 3 | 8,644 | 9,24 | | | |
| 8 | 0,8 | 1 | 12,05 | 3,2 | | | |
| | | 2 | 12,65 | 2,1 | 4 | 0,359 | — |
| | | 3 | 12,78 | 2,2 | | | |
| 9 | 1 | 1 | 15,51 | 3,2 | 4 | 0,442 | — |
| | | 2 | 15,53 | 3,0 | 5 | 0,427 | — |
| | | 3 | 14,43 | 6,62 | | | |
| 10 | 1,5 | 1 | 21,275 | 1,94 | 4 | 0,574 | 0,2 |
| | | 2 | 21,55 | 3,53 | 5 | 0,563 | 0,2 |
| | | 3 | 20,31 | 6,97 | | | |
| 11 | 2 | 1 | 25,93 | 1,97 | 4 | 0,639 | — |
| | | 2 | 25,99 | 2,23 | 5 | 0,591 | — |
| | | 3 | 26,94 | 2,45 | | | |
| 12 | 3 | 1 | 35,55 | 1,52 | 4 | 0,803 | — |
| | | 2 | 35,72 | 1,78 | 5 | 0,803 | — |
| 13 | 4 | 1 | 42,18 | 2,93 | 4 | 0,877 | — |
| | | 2 | 42,56 | 2,04 | 5 | 0,930 | — |
| | | 3 | 42,27 | 2,52 | 6 | 0,900 | — |
| 14 | 4,5 | 1 | 43,59 | 2,70 | 4 | 0,965 | — |
| | | 2 | 45,69 | 1,57 | 5 | 0,978 | — |
| | | 3 | 45,25 | 1,90 | 6 | 0,938 | — |
| 15 | 5 | 1 | 46,79 | 2,05 | 4 | 0,99 | — |
| | | 2 | 48,36 | 2,04 | 5 | 1,03 | — |
| | | 3 | 48,56 | 1,65 | 6 | 0,981 | — |
| 16 | 5,5 | 1 | 50,12 | 1,10 | 4 | 1,022 | — |
| | | 2 | 50,44 | 1,36 | 5 | 0,986 | — |
| | | 3 | 50,34 | 1,95 | | | |
| 17 | 6 | 1 | 52,12 | 1,30 | 4 | 1,018 | — |
| | | 2 | 52,93 | 0,84 | 5 | 1,045 | — |
| | | 3 | 52,54 | 1,82 | | | |
| 18 | 6,5 | 1 | 54,47 | 1,27 | 4 | 1,103 | — |
| | | 2 | 54,69 | 1,77 | 5 | 1,123 | — |
| | | 3 | 54,07 | 2,45 | | | |
| 19 | 7 | 1 | 56,61 | 1,34 | 4 | 1,159 | — |
| | | 2 | 56,60 | 4 | 5 | 1,184 | — |
| | | 3 | 56,37 | 2,4 | | | |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| Nr. | Relative Einwage 10 At. Pb 20 At. Al At. Ag | Leichtere Phase | | | Schwerere Phase | | |
|-----|---|-----------------|-------|-------|-----------------|-------|------|
| | | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | Schicht Nr. | % Ag | % Pb |
| | | | 1 | 64,71 | | | |
| 20 | 10 | 2 | 64,78 | 1,37 | 4 | 1,372 | — |
| | | 3 | 64,29 | 1,34 | 5 | 1,322 | — |
| | | 1 | 72,81 | 3,83 | 4 | 2,16 | — |
| 21 | 15 | 2 | 73,68 | 1,76 | 5 | 1,94 | — |
| | | 3 | 72,79 | 2,76 | | | |
| | | 1 | 77,65 | 0,81 | 4 | 3,11 | — |
| 22 | 20 | 2 | 77,63 | 2,15 | 5 | 2,92 | — |
| | | 3 | 75,53 | 3,69 | | | |
| | | 1 | 84,03 | 1,81 | 4 | 4,971 | 0,45 |
| 23 | 30 | 2 | 82,81 | 3,07 | 5 | 5,063 | — |
| | | 3 | 81,66 | 4,49 | | | |
| | | 1 | 85,58 | 3,86 | 4 | 8,439 | — |
| 24 | 40 | 2 | 85,62 | 3,64 | 5 | 8,238 | — |
| | | 3 | 85,08 | 4,32 | | | |

Tabelle 2.

1000⁰.

| Nr. | Relative Einwage 10 At. Pb 20 At. Al At. Ag | Leichtere Phase | | | Schwerere Phase | | | |
|-----|---|-----------------|-------|-------|-----------------|--------|-------|-----------------------------|
| | | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | % Al (als Diff. ber.) |
| | | | 1 | — | | | | |
| 25 | 0 | 2 | 0 | 3,53 | 5 | 0 | 99,91 | 0,09 |
| | | 3 | — | 3,68 | 6 | — | 99,78 | 0,22 |
| | | 1 | 3,295 | 6,45 | 4 | 0,1275 | — | — |
| 26 | 0,2 | 1 | 5,857 | 13,65 | 4 | 0,252 | — | — |
| | | 2 | 5,749 | 16,29 | | | | |
| | | 1 | 11,71 | 8,29 | 4 | 0,402 | — | — |
| 27 | 0,4 | 2 | 10,08 | 20,71 | 5 | 0,409 | — | — |
| | | 3 | 11,90 | 3,44 | | | | |
| | | 1 | 14,75 | 4,06 | 4 | 0,509 | — | — |
| 28 | 0,8 | 2 | 14,81 | | 5 | 0,491 | — | — |
| | | 3 | 14,77 | 2,98 | | | | |
| | | 1 | 20,69 | 3,53 | 4 | 0,821 | — | — |
| 29 | 1,5 | 2 | 21,48 | 2,93 | 5 | 0,496 | — | — |
| | | 3 | 20,89 | 4,90 | | | | |
| | | 1 | 25,16 | 5,24 | 4 | 0,703 | 99,02 | 0,28 |
| 30 | 2 | 2 | 25,47 | 3,81 | 5 | 0,579 | 99,07 | 0,35 |
| | | 3 | 25,97 | — | | | | |
| | | 1 | 33,51 | 5,07 | 4 | 0,854 | — | — |
| 31 | 3 | 2 | 34,13 | 3,93 | 5 | 0,744 | — | — |
| | | 3 | 34,71 | 3,35 | | | | |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

| Nr. | Relative Einwage 10 At. Pb 20 At. Al At. Ag | Leichtere Phase | | | Schwerere Phase | | | |
|-----|---|-----------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-----------------------------|
| | | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | Schicht Nr. | % Ag | % Pb | % Al (als Diff. ber.) |
| 33 | 4 | 1 | 40,05 | 5,95 | 4 | 1,081 | 98,56 | 0,36 |
| | | 2 | 41,95 | 2,53 | 5 | 0,822 | 98,98 | 0,20 |
| | | 3 | 41,65 | 3,75 | | | | |
| 34 | 6 | 1 | 50,52 | 3,84 | 4 | 1,380 | — | — |
| | | 2 | 51,50 | 2,53 | 5 | 1,088 | — | — |
| | | 3 | 51,03 | 3,20 | | | | |
| 35 | 10 | 1 | 64,33 | 1,82 | 4 | 2,408 | — | — |
| | | 2 | 64,53 | 1,55 | 5 | 1,744 | — | — |
| | | 3 | 63,63 | 2,61 | | | | |
| 36 | 15 | 1 | 71,23 | 3,15 | 4 | 3,133 | — | — |
| | | 2 | 72,30 | 2,25 | 5 | 2,532 | — | — |
| | | 3 | 72,43 | 2,41 | | | | |
| 37 | 20 | 1 | 76,56 | — | 4 | 4,775 | — | — |
| | | 2 | 76,10 | 3,42 | 5 | 4,213 | — | — |
| | | 3 | 75,00 | 5,11 | | | | |
| 38 | 30 | 1 | 81,25 | 3,81 | 4 | 8,349 | — | — |
| | | 2 | 82,62 | 2,57 | 5 | 7,244 | — | — |
| | | 3 | 81,94 | 2,95 | | | | |
| 39 | 40 | 1 | 85,17 | 3,64 | 4 | 12,27 | 87,43 | 0,30 |
| | | 2 | 84,76 | 3,66 | 5 | 10,56 | 88,76 | 0,68 |
| | | 3 | 83,84 | 4,83 | | | | |
| 40 | 60 | 1 | 84,01 | 7,52 | 4 | 21,38 | 78,18 | 0,44 |
| | | 2 | 84,22 | 7,94 | 5 | 19,82 | 79,83 | 0,35 |
| | | 3 | 80,92 | 11,47 | | | | |
| 41 | 70 | 1 | 82,19 | 11,21 | | | | |
| | | 2 | 81,69 | 11,83 | | | | |
| | | 3 | 80,06 | 13,74 | | | | |
| 42 | 80 | 1 | 78,66 | | | | | |
| | | 3 | 74,87 | | | | | |

3. Auswertung der Analysen.**a) Gegenseitige Löslichkeit von Blei und Aluminium.**

Über die gegenseitige Löslichkeit von Blei und Aluminium ohne ein drittes Metall liegen die Bestimmungen von Gwyer (S. 314) vor, der das Diagramm Aluminium-Blei durch Abkühlungskurven untersuchte und beim Erstarrungspunkte des Aluminiums (654°) keine gegenseitige Löslichkeit fand. Bei dieser Bestimmungsmethode können sich zwar sehr kleine Löslichkeiten leicht der Beobachtung entziehen, sie ist aber vielleicht doch zuverlässiger als analytische Bestimmungen, die immer darauf angewiesen sind, daß die Phasen sich vollständig entmischen.

Im vorliegenden Falle ist, wie Versuch 25 zeigt, die schwerere Phase praktisch völlig rein. Sie enthält überhaupt kein Aluminium, weder suspendiertes, noch gelöstes, und zwar nicht nur bei Abwesenheit von Silber (Versuch 25),

sondern auch in allen anderen untersuchten Fällen, bis zu den höchsten Silberkonzentrationen, und sowohl bei 750° als auch bei 1000° . Denn die als Differenz gefundenen Aluminiumgehalte sind wegen ihrer Kleinheit unsicher, aber eher zu hoch als zu niedrig. Also ist in dem ganzen untersuchten Temperatur- und Konzentrationsgebiet keine Löslichkeit von Aluminium in der schwereren Phase festzustellen.

Im Gegensatz zu diesen Verhältnissen ist eine Verunreinigung der leichteren Phase durch die schwerere sehr wohl anzunehmen. Denn dafür, daß bei der Versuchsreihe von 750° und dem ersten Teil der Reihe von 1000° keine wahre Löslichkeit von Blei in der leichteren Phase besteht, sprechen folgende Gründe:

1. Bei ein und demselben Versuche findet man in verschiedenen Schichten sehr verschiedene Bleigehalte. Es ist nicht anzunehmen, daß das durch Saigerung zu erklären ist, denn die bei ziemlich hohen Temperaturen erstarrende leichtere Phase durchläuft bei der Abschreckung das Erstarrungsintervall sehr schnell. Wenn also der Überschuß von Blei in irgendeiner Schicht eines Versuches gegen eine andere Schicht desselben Versuches (z. B. bei Versuch Nr. 10: $6,9\%$ — $1,9\% = 5\%$) durch emulgierte Tröpfchen der schwereren Phase erklärt werden muß, so ist nicht einzusehen, warum nicht der ganze Bleigehalt (bei Versuch 10: $6,9\%$) auf diese Weise erklärt werden kann.

2. Sowohl der Durchschnitts- als auch der Mindestbleigehalt eines Versuches ist in beiden Versuchsreihen im Anfang größer als bei silberreicher Legierungen und erreicht gerade bei sehr silberreichen Legierungen (Versuche Nr. 22 und 35) sehr kleine Beträge. Unter Annahme wahrer Löslichkeit wäre aber ein Zunehmen mit wachsendem Silbergehalt zu erwarten, während die Entmischungsfähigkeit zweier Flüssigkeiten von sehr vielen Faktoren, z. B. Grenzflächenspannung abhängen kann. Also ist auch dieses Verhalten noch eher durch Emulgierung als durch Annahme wahrer Löslichkeit zu erklären.

3. Innerhalb eines Versuches haben immer die Schichten mit höherem Bleigehalt den niedrigeren Silbergehalt und umgekehrt. Die Silbergehalte werden demnach größer, wenn man sie im Sinne unserer Auffassung korrigiert, also sie mit $\frac{100}{100 - a}$ multipliziert, wo a der analytisch gefundene Bleigehalt der betreffenden Schicht ist.

(Bei dieser Korrektur ist der minimale Silbergehalt der emulgierten Bleiteilchen vernachlässigt.) Die so korrigierten Zahlen liegen näher beieinander und stimmen mit denen aus dem Silbergehalt der Bleiphase und dem Gesamt-silbergehalt der Einwage (vgl. unten) berechneten überein.

4. Die mikroskopischen Schliffbilder der erstarrten Schmelzen, die in der Gegend der Phasengrenze senkrecht zu dieser gemacht worden sind, geben allerdings keinen sicheren Anhaltspunkt für die in Frage stehende Auffassung.

Es wird daher im folgenden angenommen, daß mindestens bei den Versuchen, die bei 750° gemacht wurden, keine wahre Löslichkeit von Blei in der leichteren Phase stattfindet. Für die Versuche bei 1000° gilt dasselbe mit einer Einschränkung: Bei den letzten Versuchen dieser Reihe, nämlich 38—41, ist folgendes von dem Verhalten der übrigen Versuche abweichendes Verhalten zu beobachten:

1. die Bleigehalte der einzelnen Schichten liegen näher aneinander,
2. die kleinsten Bleigehalte in der leichteren Phase jeden Versuches steigen sehr regelmäßig (Fig. 5).

Deshalb wurde hier angenommen, daß die Mindestwerte Blei in der leichteren Phase ($2,5, 3,6, 7,5, 11,2\%$) ungefähr den wahren Löslichkeiten entsprechen. Die Löslichkeitskurve für 1000° (Fig. 5, die Abszisse sind die Atomprozente Silber

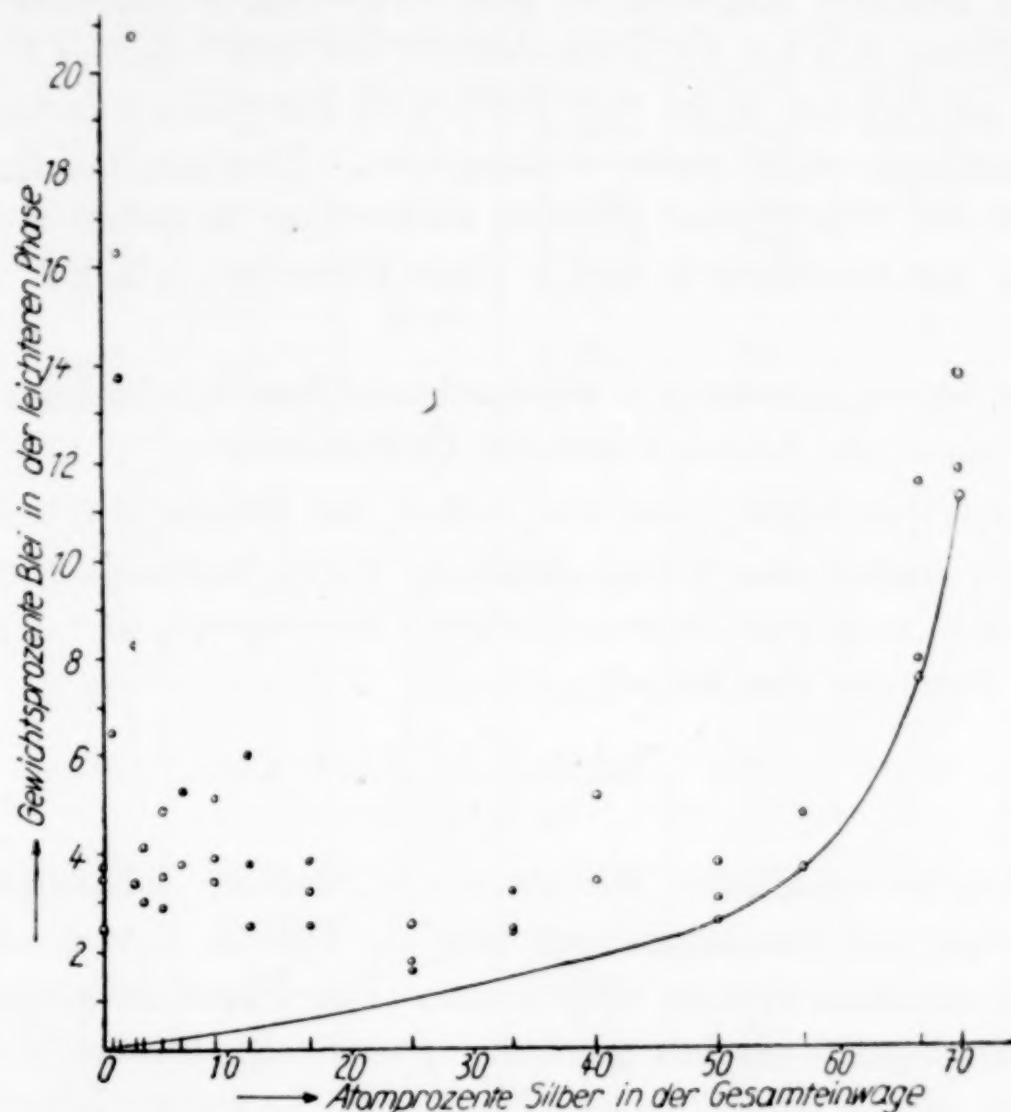


Fig. 5. Löslichkeitskurve von Blei in der leichteren Phase bei 1000° .

in der Gesamteinwage) wurde dann so konstruiert, daß diese Punkte verbunden wurden und die Kurve bis zum Nullpunkt extrapoliert wurde.

Zusammenfassend ist über die gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen zu sagen:

- Bei 750° ist bei Silbergehalten von $0-85\%$ in der leichteren Phase und von $0-8\%$ in der schwereren Phase praktisch keine gegenseitige Löslichkeit von Blei und Aluminium feststellbar.
- Bei 1000° ist in der schwereren Phase bei Silbergehalten bis zu 20% kein Aluminium gelöst, in der leichteren ist gleichzeitig eine geringe Löslichkeit für Blei vorhanden, die mit zunehmendem Silbergehalt wächst.

b) Die Lösung von Silber in der schwereren Phase.

Wie schon angedeutet, wird eine Verunreinigung der Bleiphase durch die Aluminiumphase nicht beobachtet. Es ist aber für die

schwerere Phase eine andere Fehlerquelle zu berücksichtigen. Die viel niedriger erstarrende schwerere Phase durchläuft das Erstarrungsintervall ziemlich langsam, so daß Saigerungen eintreten können. Diese müssen sich bei der Versuchsreihe bei 1000° stärker bemerkbar machen als bei der Reihe von 750°, weil das dickere Gefäßmaterial die Abkühlung noch mehr verlangsamt. Dementsprechend findet man bei der 1000°-Reihe größere Differenzen zwischen den Silbergehalten der Schichten 4 und 5 eines Versuches, als bei der 750°-Reihe.

Aus den Analysenzahlen wurden brauchbare Löslichkeitswerte ermittelt durch die beiden folgenden Operationen:

1. Aus den Silbergehalten a_4 und a_5 der Schichten 4 und 5 eines Versuches wurde das Mittel gebildet, wobei berücksichtigt wurde, daß diese Silbergehalte in verschiedenen Einwagen e_4 und e_5 bestimmt waren. Dann ist das Mittel:

$$\frac{a_4 \cdot e_4 + a_5 \cdot e_5}{e_4 + e_5}.$$

2. Die so erhaltenen Mittelwerte wurden in Abhängigkeit vom Silbergehalt der Gesamteinwage (der in Tabelle 3 verzeichnet ist) in ein Koordinatensystem eingetragen. Der Übersichtlichkeit halber wurde ein logarithmisches gewählt. Durch alle Punkte wurde eine möglichst glatte Kurve gelegt (Fig. 6 und 7, untere Kurven). Die Punkte dieser Kurve stellen dann die endgültigen ausgeglichenen Löslichkeitswerte des Silbers in der schwereren Phase dar.

In Tabelle 3 sind für beide Versuchsreihen sowohl die Mittelwerte, als auch die graphisch ausgeglichenen Werte verzeichnet.

c) Die Lösung von Silber in der leichteren Phase.

Die Analysenzahlen für die leichtere Phase sind durch das Vorhandensein suspendierter Teilchen der schwereren Phase beeinträchtigt. Wenn aber die suspendierte Menge bekannt ist, läßt sich die wirklich gelöste Silbermenge in schon angedeuteter Weise (S. 320) durch Rechnung ermitteln. Als suspendiert wurde, wie auch schon begründet, bei der Reihe von 750° aller analytisch gefundener Blei-gehalt aufgefaßt, bei der Reihe von 1000° nur der, der über die in Fig. 5 gezeichnete Löslichkeitskurve hinausgeht. Er ist in der vierten Spalte von Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3.

| Einwage At. Ag $a/10$ At. Pb | Einwage At.-% Ag in der Gesamt- einwage | Bei 1000° in der leichteren Phase % | | % Ag in der schwereren Phase | | | |
|---------------------------------------|---|--|-----------------------|------------------------------|--------------------|--------|-------|
| | | Gelöstes Pb | Suspend. Pb | 750° | 1000° | | |
| | | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | | |
| 0,2 | 0,662 | 0 | 6,45 | 0,0959 | 0,1006 | 0,1275 | 0,123 |
| 0,3 | 0,990 | — | — | 0,1416 | 0,1524 | — | — |
| 0,4 | 1,316 | 0 | 13,65 16,29 | 0,2065 | 0,202 | 0,252 | 0,240 |
| 0,6 | 1,961 | — | — | 0,283 | 0,292 | — | — |
| 0,8 | 2,597 | 0,05 | 8,25 20,65 3,40 | 0,359 | 0,366 | 0,405 | 0,420 |
| 1 | 3,226 | 0,1 | 3,95 2,90 | 0,435 | 0,432 | 0,500 | 0,495 |
| 1,5 | 4,772 | 0,15 | 3,40 2,75 4,75 | 0,568 | 0,563 | 0,651 | 0,625 |
| 2 | 6,250 | 0,2 | 5,04 3,6 | 0,618 | 0,662 | 0,640 | 0,715 |
| 3 | 9,009 | 0,3 | 4,8 3,6 3,05 | 0,803 | 0,803 | 0,790 | 0,835 |
| 4 | 11,765 | 0,4 | 5,55 2,1 3,35 | 0,902 | 0,930 | 0,947 | 0,962 |
| 4,5 | 13,043 | — | — | 0,962 | 0,965 | — | — |
| 5 | 14,29 | — | — | 1,003 | 1,014 | — | — |
| 5,5 | 15,49 | — | — | 1,005 | 1,053 | — | — |
| 6 | 16,67 | 0,6 | 3,25 1,9 2,6 | 1,028 | 1,094 | 1,244 | 1,24 |
| 6,5 | 17,81 | — | — | 1,114 | 1,130 | — | — |
| 7 | 18,92 | — | — | 1,171 | 1,162 | — | — |
| 10 | 25,00 | 1 | 0,8 0,55 1,6 | 1,347 | 1,419 | 2,040 | 1,98 |
| 15 | 33,33 | 1,45 | 1,7 0,8 0,95 | 2,02 | 1,97 | 2,803 | 2,98 |
| 20 | 40,00 | 1,8 | 1,6 3,3 | 2,99 | 2,85 | 4,461 | 4,46 |
| 30 | 50,00 | 2,5 | 1,3 0,1 0,45 | 5,01 | 5,06 | 7,795 | 7,80 |
| 40 | 57,14 | 3,6 | 0,05 0,05 1,2 | 8,31 | 8,34 | 11,44 | 11,4 |
| 60 | 66,67 | 7,5 | 0 0,4 4 | — | — | 20,4 | 20,4 |
| 70 | 70,00 | 11,2 | 0 0,6 2,5 | — | — | — | — |

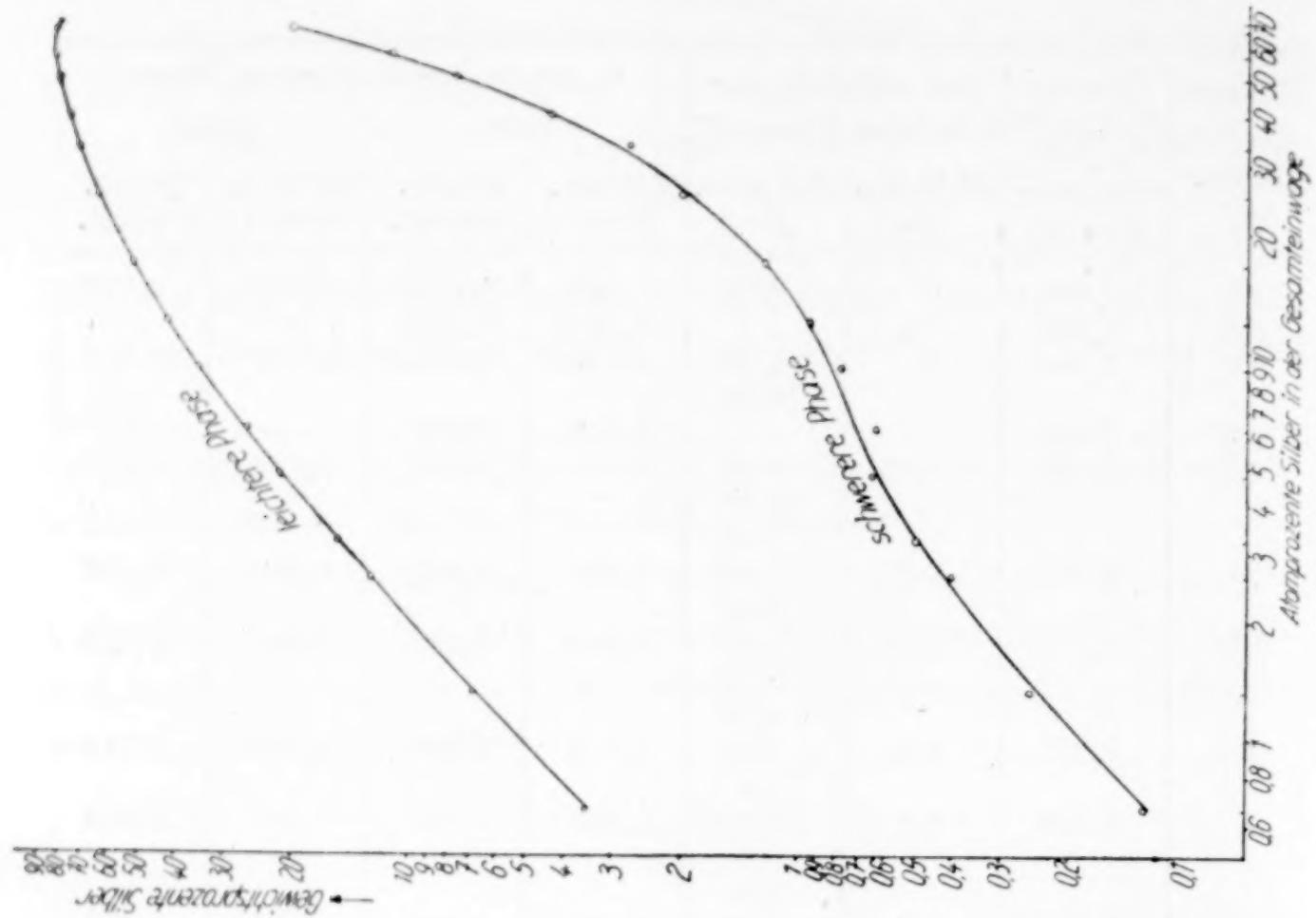


Fig. 7. 1000°.

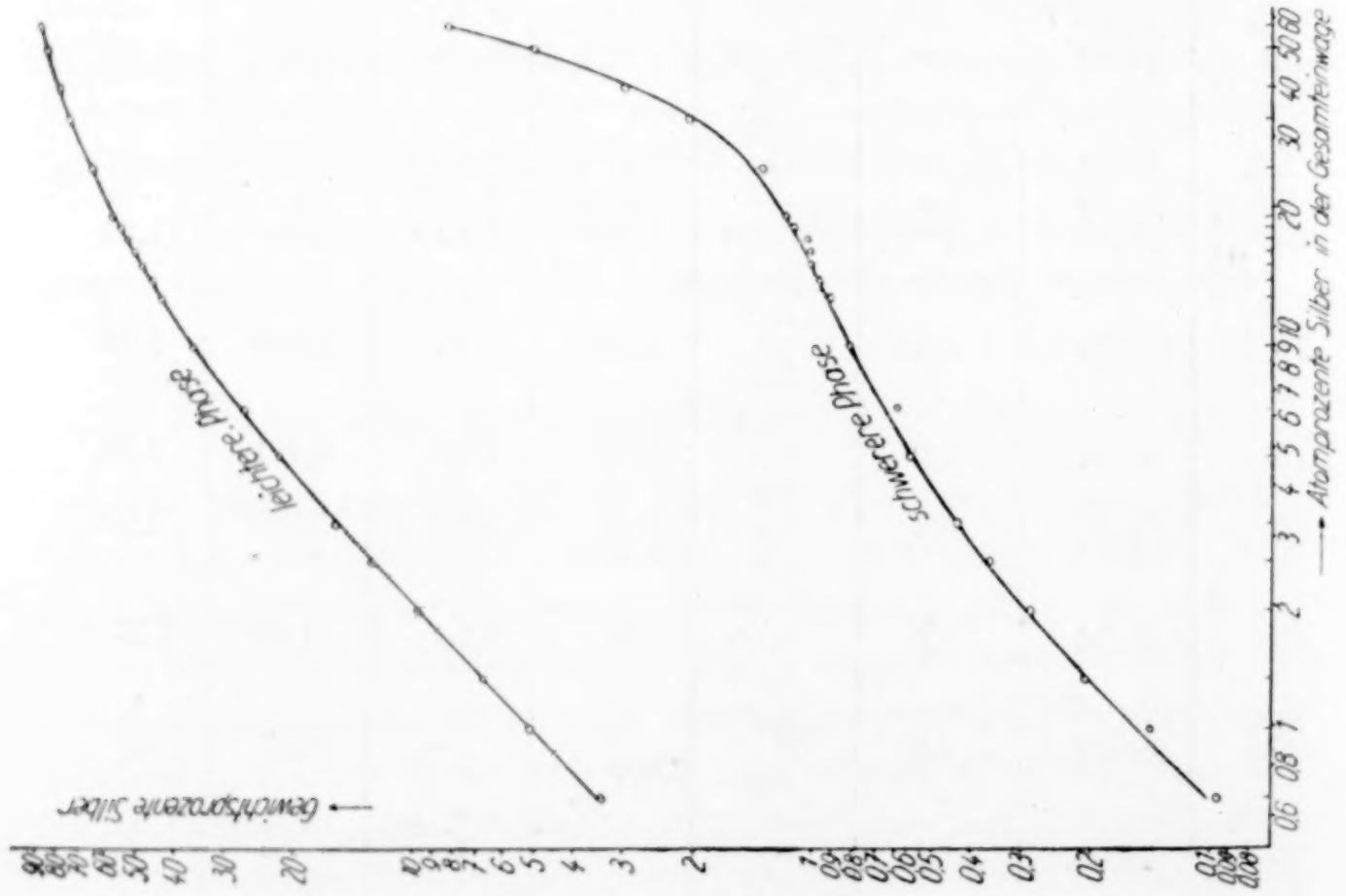


Fig. 6. 750°.

Die durch diese Korrektion ermittelten wahren, in den einzelnen Schichten der Versuche gelösten Silbermengen finden sich in Tabelle 4. Sie liegen innerhalb eines Versuches viel näher aneinander als die ursprünglichen Werte, und zwar sind sie bei der 750°-Reihe von durchschnittlich 3% Streuung auf durchschnittlich 2%, bei der 1000°-Reihe von durchschnittlich 3,5% auf durchschnittlich 1% zusammengerückt. Aus diesen Werten wurde genau, wie bei den Silbergehalten der schwereren Phase erst die arithmetischen Mittel aus den verschiedenen Schichten eines Versuches gebildet und diese graphisch gegeneinander ausgeglichen (Tabelle 4 und Fig. 6 und 7, obere Kurven).

Für die 750°-Reihe wurde aus den entsprechenden Silbergehalten der schweren Phasen und der bekannten Gesamteinwage an Silber eine Kontrollberechnung der Silbergehalte der leichteren Phasen durchgeführt; die berechneten Werte stimmen mit den ausgeglichenen, analytisch gefundenen ausgezeichnet überein (Tabelle 4).

Tabelle 4.

| Einwage | % Ag in der leichten Phase | | | | | | 1000° | | |
|---------|----------------------------|-------------------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------|----------------|-----------------|--|
| | 750° | | | Kontrollberechn. | | | | | |
| At. Ag | At.-% Ag | Korrig. Ag-Geh. | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | Kontrollberechn. | Korrig. Ag-Geh. | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | |
| 0,2 | 0,662 | 3,43 3,36 | 3,40 | 3,45 | 3,487 | 3,522 | 3,522 | 3,43 | |
| 0,3 | 0,990 | 5,15 5,12 5,10 | 5,12 | 5,12 | 5,135 | — | — | — | |
| 0,4 | 1,316 | 6,67 | 6,67 | 6,65 | 6,73 | 6,783 6,867 | 6,825 | 6,80 | |
| 0,6 | 1,961 | 9,94 10,04 9,52 | 9,83 | 9,80 | 9,81 | — | — | — | |
| 0,8 | 2,597 | 12,45 12,92 13,07 | 12,81 | 12,7 | 12,73 | 12,76 12,71 12,32 | 12,60 | 12,60 | |
| 1 | 3,226 | 16,02 16,91 15,45 | 15,83 | 15,5 | 15,49 | 15,35 15,21 | 15,28 | 15,3 | |
| 1,5 | 4,772 | 21,70 22,34 21,83 | 21,96 | 21,9 | 21,77 | 21,42 22,09 21,93 | 21,81 | 21,6 | |
| 2 | 6,250 | 26,45 26,59 27,62 | 26,89 | 27,2 | 27,20 | 26,49 26,42 | 26,46 | 26,9 | |
| 3 | 9.009 | 36,10 36,37 | 36,24 | 36,2 | 36,26 | 35,20 35,41 35,81 | 35,47 | 35,8 | |

Tabelle 4 (Fortsetzung).

| Einwage | | % Ag in der leichteren Phase | | | | | | | | |
|---------|----------|------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--|--|
| | | 750° | | | 1000° | | | | | |
| At.-Ag | At.-% Ag | Korrig. Ag-Geh. | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | Kontroll- berechn. | Korrig. Ag-Geh. | Arithm. Mittel | Graph. ausgegl. | | |
| 4 | 11,765 | 43,45 | 43,42 | 43,3 | 43,32 | 42,40 | 42,78 | 42,9 | | |
| | | 43,44 | | | | 42,85 | | | | |
| | | 43,36 | | | | 43,10 | | | | |
| 4,5 | 13,043 | 44,80 | 45,78 | 46,3 | 46,31 | — | — | — | | |
| | | 46,42 | | | | | | | | |
| | | 46,13 | | | | | | | | |
| 5 | 14,29 | 47,76 | 48,84 | 48,9 | 49,00 | — | — | — | | |
| | | 49,38 | | | | | | | | |
| | | 49,38 | | | | | | | | |
| 5,5 | 15,49 | 50,68 | 51,05 | 51,3 | 51,44 | — | — | — | | |
| | | 51,12 | | | | | | | | |
| | | 51,35 | | | | | | | | |
| 6 | 16,67 | 52,81 | 53,24 | 53,7 | 53,65 | 52,22 | 52,37 | 52,4 | | |
| | | 53,39 | | | | 52,50 | | | | |
| | | 53,51 | | | | 52,39 | | | | |
| 6,5 | 17,81 | 55,17 | 55,42 | 55,7 | 55,68 | — | — | — | | |
| | | 55,66 | | | | | | | | |
| | | 55,42 | | | | | | | | |
| 7 | 18,92 | 57,39 | 58,04 | 57,5 | 57,53 | — | — | — | | |
| | | 58,95 | | | | | | | | |
| | | 57,77 | | | | | | | | |
| 10 | 25,00 | 65,15 | 65,34 | 66,1 | 66,04 | 64,85 | 64,80 | 64,5 | | |
| | | 65,70 | | | | 64,88 | | | | |
| | | 65,17 | | | | 64,67 | | | | |
| 15 | 33,33 | 75,70 | 75,18 | 74,0 | 74,41 | 72,46 | 72,83 | 72,6 | | |
| | | 74,98 | | | | 72,89 | | | | |
| | | 74,85 | | | | 73,13 | | | | |
| 20 | 40,00 | 78,28 | 78,67 | 79,9 | 79,47 | 77,34 | 77,45 | 77,6 | | |
| | | 79,31 | | | | 77,56 | | | | |
| | | 78,42 | | | | | | | | |
| 30 | 50,00 | 85,57 | 85,50 | 85,5 | 85,28 | 82,32 | 82,44 | 82,4 | | |
| | | 85,45 | | | | 82,70 | | | | |
| | | 85,48 | | | | 82,31 | | | | |
| 40 | 57,14 | 89,02 | 88,93 | 88,4 | 88,43 | 85,22 | 84,96 | 85,0 | | |
| | | 88,86 | | | | 84,80 | | | | |
| | | 88,92 | | | | 84,86 | | | | |
| 60 | 66,66 | — | — | — | — | 84,01 | 84,29 | 84,3 | | |
| | | | | | | 84,56 | | | | |
| | | | | | | 84,29 | | | | |
| 70 | 70,00 | — | — | — | — | 82,19 | 82,16 | 82,2 | | |
| | | | | | | 82,18 | | | | |
| | | | | | | 82,11 | | | | |

d) Der Verteilungsquotient.

Der Verteilungsquotient ist in Tabelle 5 für die beiden Versuchsreihen berechnet, und zwar sowohl für Gewichtsprozente, als auch für Atomprozente.

Tabelle 5.

| Einwage | At. Ag | At.-% Ag | 750° | | | | 1000° | | | |
|---------|--------|-------------|--|---|---|---|---|---|---|------|
| | | | Verteilungs- quotient für Gew.-%/o | At.-%/o Ag in d. leichteren Phase | At.-%/o Ag in d. schwereren Phase | Verteilungs- quotient für At.-%/o | At.-%/o Ag in d. leichteren Phase | At.-%/o Pb in d. schwereren Phase | Verteilungs- quotient für At.-%/o | |
| 0,2 | 0,662 | 34,7 | 0,895 | 0,193 | 4,64 | 27,9 | 0,88 | 0 | 0,236 | 3,72 |
| 0,3 | 0,990 | 33,7 | 1,335 | 0,292 | 4,57 | — | — | — | — | — |
| 0,4 | 1,316 | 33,4 | 1,772 | 0,387 | 4,58 | 28,3 | 1,79 | 0 | 0,459 | 3,91 |
| 0,6 | 1,961 | 33,7 | 2,647 | 0,559 | 4,73 | — | — | — | — | — |
| 0,8 | 2,597 | 34,7 | 3,518 | 0,701 | 5,02 | 30,0 | 3,48 | 0,007 | 0,802 | 4,34 |
| 1 | 3,226 | 35,8 | 4,382 | 0,826 | 5,30 | 30,9 | 4,34 | 0,015 | 0,944 | 4,59 |
| 1,5 | 4,772 | 38,7 | 6,505 | 1,076 | 6,05 | 34,6 | 6,44 | 0,023 | 1,191 | 5,41 |
| 2 | 6,250 | 41,2 | 8,543 | 1,264 | 6,76 | 37,6 | 8,45 | 0,033 | 1,362 | 6,21 |
| 33 | 9,009 | 45,2 | 12,45 | 1,531 | 8,13 | 42,9 | 12,3 | 0,054 | 1,589 | 7,73 |
| 4 | 11,765 | 46,7 | 16,04 | 1,771 | 9,06 | 44,6 | 15,9 | 0,077 | 1,828 | 8,69 |
| 4,5 | 13,043 | 47,9 | 17,74 | 1,837 | 9,66 | — | — | — | — | — |
| 5 | 14,29 | 48,3 | 19,37 | 1,930 | 10,04 | — | — | — | — | — |
| 5,5 | 15,49 | 48,8 | 20,94 | 2,003 | 10,45 | — | — | — | — | — |
| 6 | 16,67 | 48,9 | 22,44 | 2,080 | 10,79 | 42,3 | 21,8 | 0,13 | 2,35 | 9,27 |
| 6,5 | 17,81 | 49,3 | 23,90 | 2,148 | 11,13 | — | — | — | — | — |
| 7 | 18,92 | 49,4 | 25,30 | 2,208 | 11,46 | — | — | — | — | — |
| 10 | 25,00 | 46,7 | 32,71 | 2,690 | 12,16 | 32,6 | 31,8 | 0,26 | 3,74 | 8,49 |
| 15 | 33,33 | 37,7 | 42,09 | 3,720 | 11,32 | 24,4 | 40,9 | 0,43 | 5,56 | 7,36 |
| 20 | 40,00 | 27,8 | 49,18 | 5,336 | 9,22 | 17,4 | 48,2 | 0,58 | 8,22 | 5,86 |
| 30 | 50,00 | 16,9 | 59,16 | 9,291 | 6,37 | 10,56 | 57,1 | 0,90 | 13,96 | 4,09 |
| 40 | 57,14 | 10,8 | 65,65 | 14,873 | 4,41 | 7,46 | 64,1 | 1,42 | 19,77 | 3,24 |
| 60 | 66,66 | — | — | — | — | 4,13 | 69,7 | 3,23 | 32,97 | 2,11 |
| 70 | 70,00 | — | — | — | — | — | 71,8 | 5,09 | — | — |

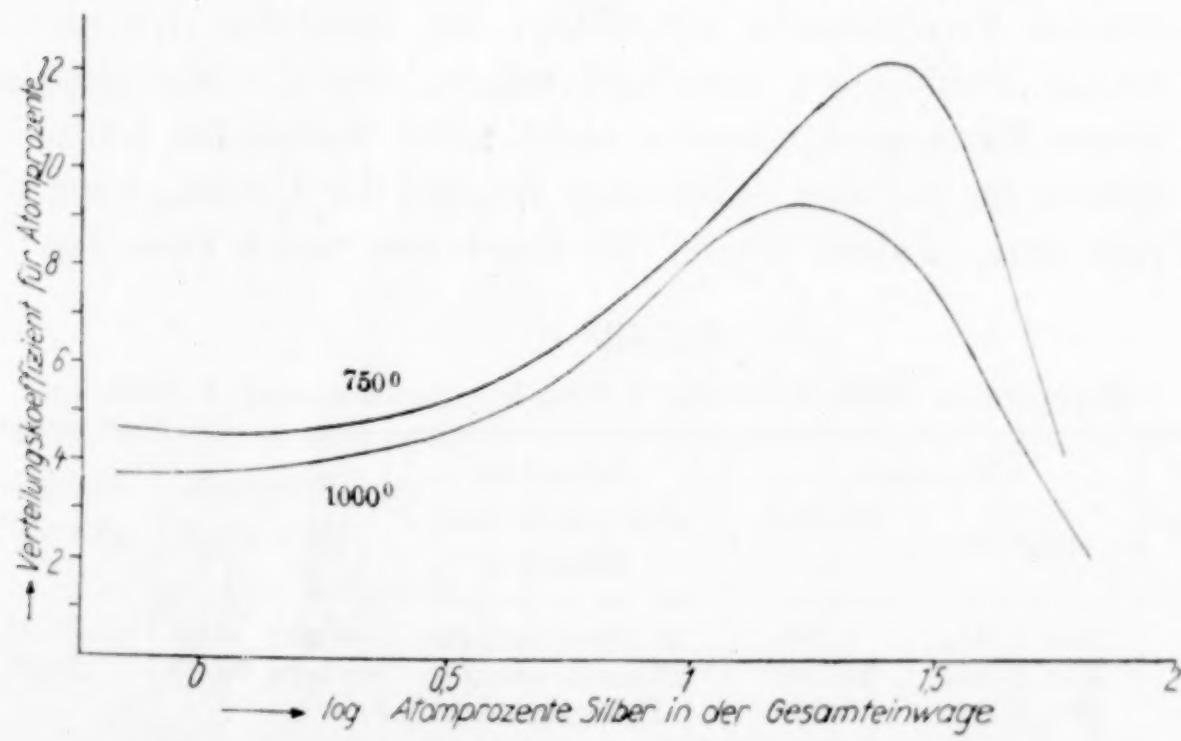


Fig. 8. Der Verlauf des Verteilungskoeffizienten.

Fig. 8 stellt den Verlauf der Verteilungskurven graphisch dar, und zwar ist der Verteilungsquotient dargestellt in Abhängigkeit

vom Silbergehalte der Gesamteinwage (in Atom-%). Man sieht für beide Versuchsreihen einen ganz ähnlichen Verlauf, nämlich bei kleinen Silberkonzentrationen nahezu Konstanz, d. h. Gültigkeit des idealen Verteilungssatzes, dann langsames Ansteigen bis zu einem Maximum, schließlich sehr rasches Abfallen. Die Kurve für 1000° zeigt durchschnittlich kleinere Werte als die für 750°. Die Verteilung geschieht überall stark zugunsten der leichteren Phase.

e) Aufstellung eines schematischen Diagramms bei 1000°.

Wenn die angegebenen Gleichgewichtszusammensetzungen der Phasen der Versuchsreihe von 1000° (Tabelle 3, Spalte 3 und 8 und Tabelle 4, Spalte 9) in ein ternäres Diagramm eingetragen werden, so erhält man ein Bild der Entmischungskurve bei 1000° (Fig. 9 für Gewichts-%, Fig. 10 für Atom-%).

Alle Mischungen, deren Gesamtzusammensetzung innerhalb der von der Entmischungskurve umschlossenen Fläche liegen, zerfallen in zwei Phasen, deren Zusammensetzungen durch zwei zusammengehörige Punkte der Entmischungskurve angegeben werden. Diese Punkte liegen mit der Gesamtzusammensetzung auf einer der das Diagramm schräg durchziehenden geraden Linien. Die Gesamtzusammensetzungen der Versuchspunkte liegen alle auf der Geraden $Ag-a$.

III. Das System Aluminium-Zinn-Blei.

Es wurde noch der Fall untersucht, daß an Stelle von Silber Zinn zwischen Blei und Aluminium verteilt wurde. Die Untersuchung erfolgte bei 750° und auf genau die gleiche Weise, wie bei der entsprechenden Versuchsreihe mit Silber. Sie erstreckte sich aber nur auf wenige Punkte, da sich bald zeigte, daß die Mischungslücke bei hohen Zinnkonzentrationen nicht mehr vorhanden ist, so daß das System für die oben skizzierten Zwecke der Untersuchung nicht in Frage kam. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse von 3 Versuchen:

Tabelle 6.

(Temperatur 750°, Schütteln 1 Stunde, Absitzenlassen 1 Stunde.)

| Nr. | Einwage | | Aussehen | Bleigehalt | Zinngehalt |
|-----|-------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|----------------|
| | relativ | absolut g | der erstarrten Schmelze | (Gew.-%) | (Gew.-%) |
| 43 | Sn: 1 At. Pb: 1 At. Al: 2 At. | 1,187 20,720 5,394 | 2 verschiedene Phasen, scharfe Phasengrenze | oben: 4,67 unten: 69,39 | 39,01 29,26 |
| 44 | Sn: 2 At. Pb: 1 At. Al: 2 At. | 2,374 20,720 5,394 | 2 verschiedene Phasen, aber keine scharfe Grenze | oben: 8,22 unten: 47,66 | |
| 45 | Sn: 4 At. Pb: 1 At. Al: 2 At. | 4,748 20,720 5,394 | Homogen | oben: 27,33 unten: 28,15 | |

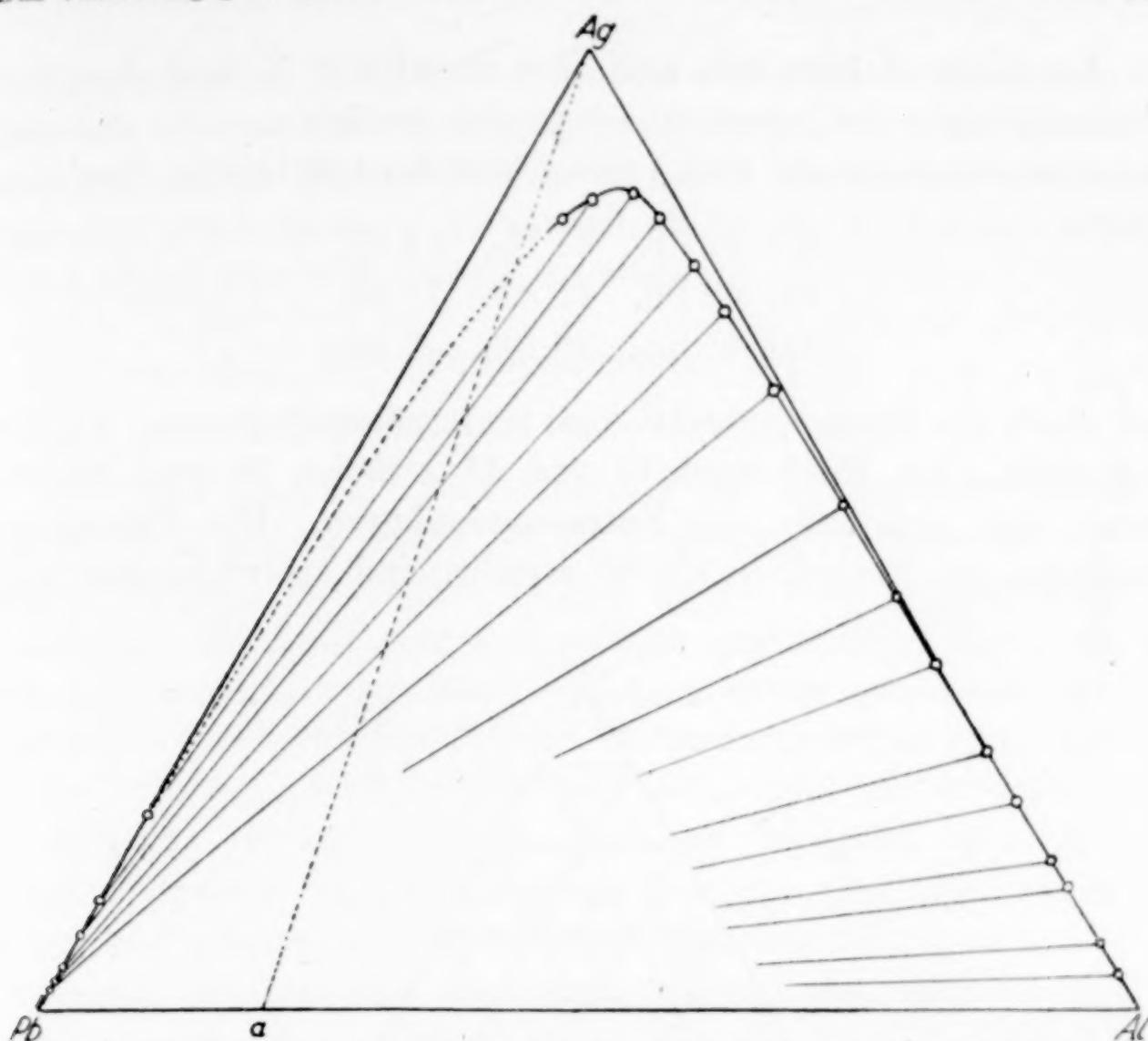


Fig. 9. Das System Aluminium-Silber-Blei bei 1000° (Gewichtsprozente).

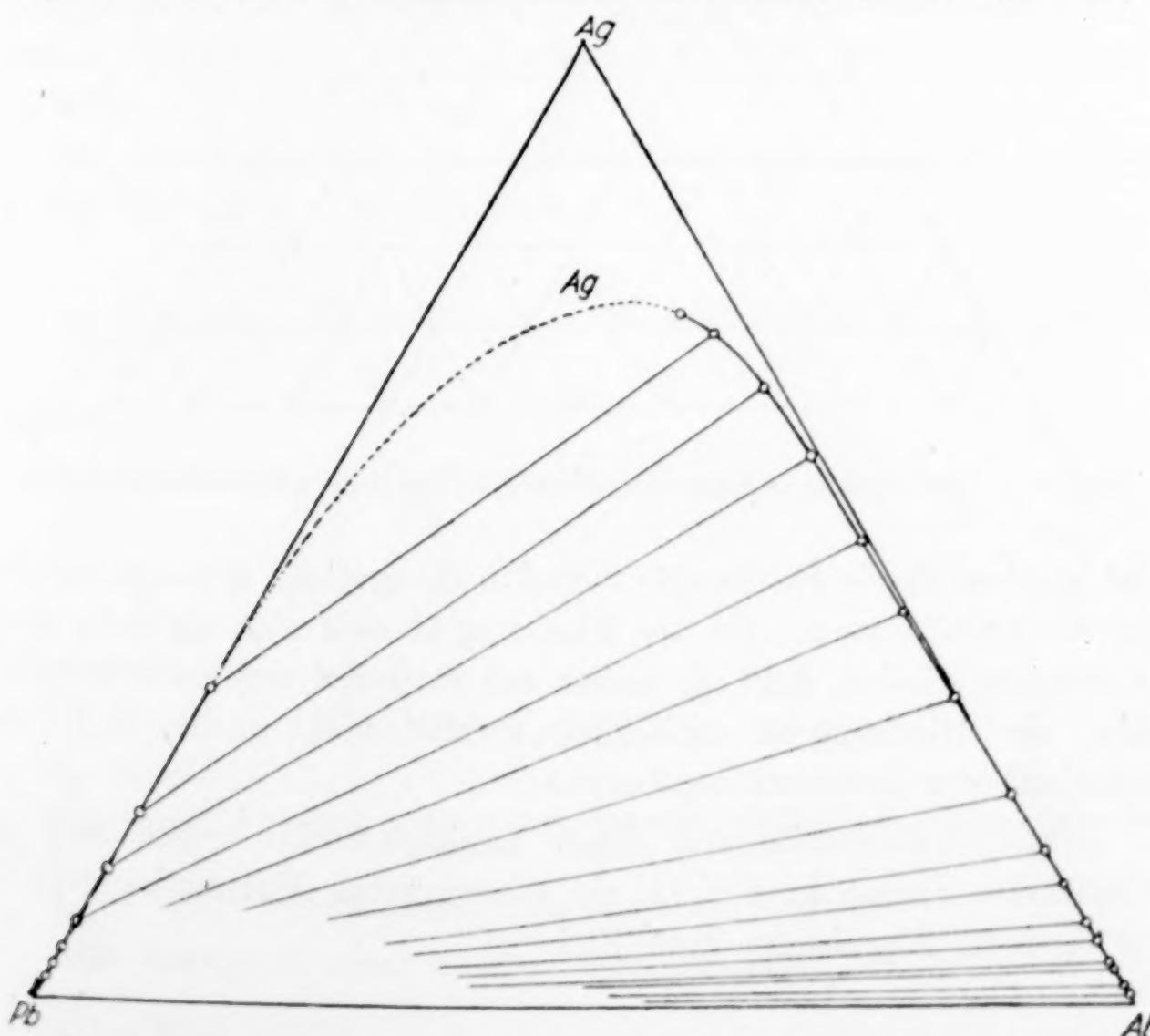


Fig. 10. Das System Aluminium-Silber-Blei bei 1000° (Atomprozente).

Aus diesen Zahlen läßt sich der ungefähre Verlauf der Entmischungskurve im ternären Diagramm ermitteln. Die Gesamtzusammensetzungen der drei Versuchspunkte, nämlich in Gewichtsprozent:

43: 31 Sn, 55 Pb, 14 Al,

44: 48 Sn, 41 Pb, 11 Al,

45: 65 Sn, 28 Pb, 7 Al

sind durch die Punkte (43), (44), (45) im ternären Diagramm, Fig. 11, dargestellt. Die Mischungen 43 und 44 zerfallen in zwei Phasen, liegen also innerhalb der Entmischungskurve. Die Zusammensetzungen der Phasen, in die 43 zerfällt, sind analytisch bestimmt

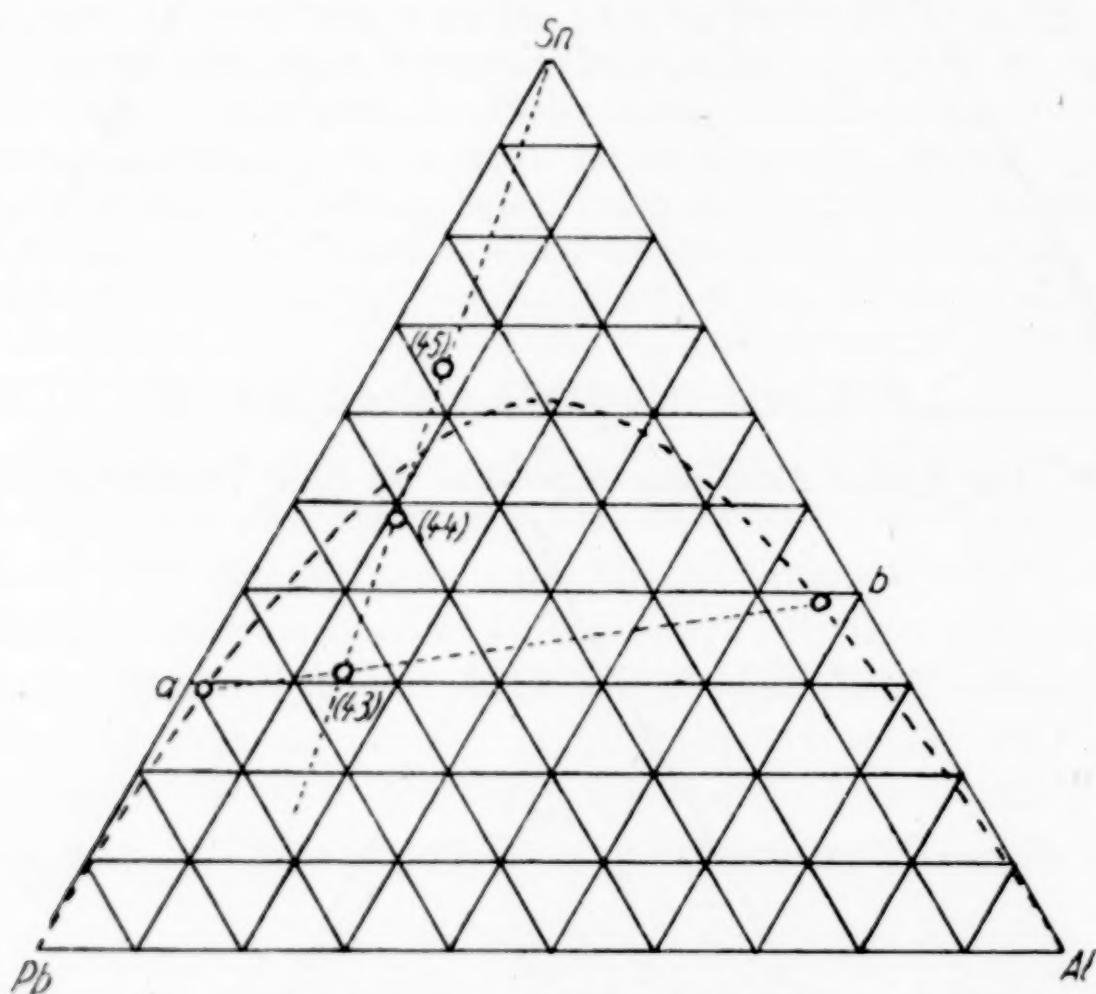


Fig. 11. Das System Aluminium-Zinn-Blei bei 750° (Gewichtsprozente).

und werden durch die Punkte *a* und *b* dargestellt, die also auf der Kurve liegen müssen. Da die Mischung 44 sich nur schwierig glatt zu trennen scheint, liegt sie sicher der Entmischungskurve ziemlich nahe, die Mischung 45 schließlich zerfällt nicht mehr, liegt also außerhalb der Entmischungskurve.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ergibt sich die gestrichelte Kurve in Fig. 11 als schematische Entmischungskurve des Systems Aluminium-Zinn-Blei.

Wie schon erwähnt, ist der Verlauf dieser Kurve nicht derartig, daß das System für Verteilungsberechnungen, die auf den Fall praktisch volliger Unmischbarkeit der beiden Phasen beschränkt sein sollen, geeignet wären. Aus Versuch 43 ist ein Verteilungsquotient von 1,33 für Gewichtsprozente zu ersehen.

C. Theoretischer Teil.

I. Der van Laar'sche Verteilungssatz.

Der VAN LAAR'sche Verteilungssatz für kondensierte Systeme¹⁾ gilt seiner Ableitung gemäß für die Verteilung eines Stoffes in zwei gegenseitig nicht mischbaren Phasen bis zu beliebig konzentrierten Lösungen. Die Bedingung der völligen gegenseitigen Unmischbarkeit der beiden Lösungsmittel wird nun, streng genommen, nie erfüllt sein. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen aber, daß das System Aluminium-Silber-Blei bei 750° einen der wenigen Fälle darstellt, die diesem Idealfall praktisch genügend nahekommen. Dasselbe System bei 1000° entfernt sich von dem Idealfall etwas weiter, doch liegen die beobachteten Löslichkeiten bis zu der Konzentration des Versuches 38 unterhalb einem Atomprozent Blei in der leichteren Phase (Tabelle 5), so daß der VAN LAAR'sche Verteilungssatz zur Berechnung der Versuche wohl bis zu diesem Punkte benutzt werden kann. Die Versuche bei 750° wurden alle damit berechnet.

Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme lautet in seiner für die Berechnung praktischsten Form:

$$\log \frac{x}{y} + L \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} - L' \frac{(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} = \log K,$$

hierbei ist:

$$L = \frac{\log e}{R T} \cdot \frac{a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2 a_{12} b_1 b_2}{b_1^3}$$

$$L' = \frac{\log e}{R T} \cdot \frac{a_3 b_2^2 + a_2 b_3^2 - 2 a_{32} b_3 b_2}{b_3^3}$$

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} \quad r' = \frac{b_2 - b_3}{b_3}$$

Es bedeuten:

x und y die Molenbrüche des sich verteilenden Stoffes in den beiden Lösungsmitteln.

$1-x$ und $1-y$ die Molenbrüche der beiden Lösungsmittel.

¹⁾ R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1928), 366.

a_2 und b_2 die VAN DER WAALS'schen Konstanten des sich verteilenden Stoffes,
 a_1 , b_1 und a_3 , b_3 die Konstanten der beiden Lösungsmittel.

a_{12} ist die VAN DER WAALS'sche Attraktion zwischen dem sich verteilenden Stoff und demjenigen Lösungsmittel, auf das sich die Zahlen $1 - x$, b_1 und a_1 beziehen.

a_{32} ist die Attraktion zwischen dem sich verteilenden Stoff und dem Lösungsmittel, für das $1 - y$, a_3 und b_3 gelten.

K schließlich ist die Konstante des Gesetzes, deren Konstanz ein Kennzeichen für seine Gültigkeit ist.

Wenn das Gesetz auf die vorliegenden Versuchsergebnisse angewandt wird, dann ist zu setzen:

x = Atomenbruch Ag in der leichteren Phase.

y = „ „ „ „ „ schwereren „

a_2 = Attraktion des Ag,

b_2 = VAN DER WAALS-Volumen des Ag.

$1 - x$ = Atomenbruch Al in der leichteren Phase.

a_1 = Attraktion des Al.

b_1 = VAN DER WAALS-Volumen des Al.

$1 - y$ = Atomenbruch des Pb in der schwereren Phase.

a_3 = Attraktion des Pb.

b_3 = VAN DER WAALS-Volumen des Pb.

a_{12} = Attraktion zwischen Al und Ag.

a_{32} = Attraktion zwischen Pb und Ag.

Von diesen Größen werden x und y (also auch $1 - x$ und $1 - y$) durch die Versuche ermittelt. Die b -Konstanten können in erster Annäherung den Molekularvolumina gleichgesetzt werden, also:

$$b = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte (in flüssigem Zustand)}}.$$

Für vorliegenden Fall ist

$$b_2 = 11,8 \text{ cm}^3/\text{Mol},$$

$$b_1 = 11,1 \text{ „ „ „ }$$

$$b_3 = 20,1 \text{ „ „ „ }$$

Die a -Konstanten schließlich sind für manche Stoffe aus Dampfdruckmessungen bekannt. So ist¹⁾:

$$a_2 = 2,57 \cdot 10^7 \text{ Atm. cm}^6,$$

$$a_3 = 3,31 \cdot 10^7 \text{ „ „ „ }$$

a_{32} ist gleich $\sqrt{a_3 \cdot a_2}$, eine evtl. Überziehung¹⁾ kann es etwas vergrößern, der Einfluß dieser Änderung soll noch besprochen werden. Also ist ohne Überziehung

$$a_{32} = 2,92 \cdot 10^7 \text{ Atm. cm}^6.$$

¹⁾ R. LORENZ, Z. phys. Chem. 139, (1928), 1, HABER-Festschrift.

Dagegen ist a_1 und also auch a_{12} unbekannt. Von den in der Gleichung des Verteilungssatzes vorkommenden Größen können demnach alle außer L und K unmittelbar zahlenmäßig berechnet werden. Es ist:

$$\begin{aligned} L' &= \frac{1}{2,303 \cdot 82,07 \cdot T} \cdot \frac{(422,7 + 1038,3 - 1326,4) \cdot 10^7}{20,1^3} \\ &= \frac{135 \cdot 10^7}{2,303 \cdot 82,07 \cdot 20,1^3 \cdot T} = \frac{879,6}{T}. \\ r &= 0,018. & r' &= -0,438. \\ 1 + r &= 1,018. & 1 + r' &= 0,562. \end{aligned}$$

Die Gleichung des Verteilungssatzes hat also für das System Aluminium-Silber-Blei die Form:

$$\log \frac{x}{y} + \frac{L}{1,018} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+0,018x)^2} - \frac{879,6}{0,562 \cdot T} \cdot \frac{(1-y)^2}{(1-0,438y)^2} = \log K.$$

II. Anwendung des Verteilungssatzes auf die Versuche bei 750°.

Für diesen Fall ist $L' = \frac{879,6}{1023}$, und die Verteilungsgleichung lautet:

$$\log \frac{x}{y} + \frac{\underline{L}}{\underline{1,018}} \cdot \frac{\underline{(1-x)^2}}{\underline{(1+0,018x)^2}} - \frac{\underline{0,860}}{\underline{0,562}} \cdot \frac{\underline{(1-y)^2}}{\underline{(1-0,438y)^2}} = \log K$$

$$\log C \qquad \qquad M \cdot d \qquad \qquad M' d'$$

Die einzelnen Summanden der Gleichung seien der Kürze halber mit den Buchstaben $\log C$, $M \cdot d$, $M' \cdot d'$ bezeichnet. Die Glieder $\log C$, d und d' sind in der folgenden Tabelle 7 (S. 334) für eine Anzahl Versuchspunkte der 750°-Reihe berechnet.

Der Wert von L muß aus den Versuchen berechnet werden. Die Anwendung der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt einen Wert von L , der allen Versuchen gleichermaßen gerecht wird. Man erhält so

$$M = 0,351$$

und daraus

$$L = M \cdot 1,018 = 0,357.$$

Die folgende Tabelle 8 (S. 335) zeigt die Berechnung der Konstanten K mit diesem aus den Versuchen entnommenen L -Wert.

Tabelle 7.

| $\log Q$ | C | x | $x - 1$ | $v(x - 1)$ | $x 810,0 + 1$ | $v(x 810,0 + 1)$ | $x 810,8 + 1$ | $v(x 810,8 + 1)$ | p | y | $1 - y$ | $(1 - y)^2$ | $1 - 0,438 y$ | $(1 - 0,438 y)^2$ |
|----------|-------|-------|---------|------------|---------------|------------------|---------------|------------------|-------|-------|---------|-------------|---------------|-------------------|
| 4 | 4,64 | 0,667 | 0,009 | 0,991 | 0,982 | 1,00016 | 0,982 | 1,0003 | 0,002 | 0,998 | 0,996 | 0,999 | 0,998 | 0,998 |
| 5 | 4,57 | 0,660 | — | 0,991 | 0,982 | 1,00032 | 0,963 | 1,0006 | 0,004 | 0,996 | 0,992 | 0,002 | 0,998 | — |
| 6 | 4,58 | 0,661 | 0,018 | 0,982 | 0,964 | 1,00032 | 0,963 | 1,0006 | — | 0,996 | 0,992 | — | 0,996 | 0,996 |
| 7 | 4,73 | 0,675 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 8 | 5,02 | 0,701 | 0,035 | 0,965 | 0,931 | 1,00063 | 1,0013 | 0,930 | 0,007 | 0,993 | 0,986 | 0,003 | 0,997 | 0,994 |
| 9 | 5,30 | 0,724 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 6,05 | 0,782 | 0,065 | 0,935 | 0,874 | 1,00117 | 1,0023 | 0,872 | 0,011 | 0,989 | 0,978 | 0,005 | 0,995 | 0,990 |
| 11 | 6,76 | 0,830 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,988 |
| 12 | 8,13 | 0,910 | 0,125 | 0,875 | 0,766 | 1,0023 | 1,0046 | 0,762 | 0,015 | 0,985 | 0,970 | 0,007 | 0,993 | 0,986 |
| 13 | 9,06 | 0,957 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 14 | 9,66 | 0,985 | 0,177 | 0,823 | 0,677 | 1,0032 | 1,0064 | 0,673 | 0,018 | 0,982 | 0,964 | 0,008 | 0,992 | 0,984 |
| 15 | 10,04 | 1,002 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 16 | 10,45 | 1,019 | 0,209 | 0,791 | 0,626 | 1,0038 | 1,0076 | 0,622 | 0,020 | 0,980 | 0,960 | 0,009 | 0,991 | 0,982 |
| 17 | 10,79 | 1,033 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 18 | 11,13 | 1,047 | 0,239 | 0,761 | 0,579 | 1,0043 | 1,0086 | 0,574 | 0,021 | 0,979 | 0,958 | 0,009 | 0,991 | 0,982 |
| 19 | 11,46 | 1,059 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 20 | 12,16 | 1,085 | 0,327 | 0,673 | 0,453 | 1,0059 | 1,0118 | 0,448 | 0,027 | 0,973 | 0,947 | 0,012 | 0,988 | 0,976 |
| 21 | 11,32 | 1,054 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 22 | 9,22 | 0,965 | 0,492 | 0,508 | 0,258 | 1,0089 | 1,0179 | 0,253 | 0,053 | 0,947 | 0,897 | 0,023 | 0,977 | 0,955 |
| 23 | 6,37 | 0,804 | 0,592 | 0,408 | 0,166 | 1,0106 | 1,0213 | 0,163 | 0,093 | 0,907 | 0,823 | 0,041 | 0,959 | 0,939 |
| 24 | 4,41 | 0,644 | 0,657 | 0,343 | 0,118 | 1,0118 | 1,0237 | 0,115 | 0,051 | 0,851 | 0,724 | 0,065 | 0,935 | 0,874 |

Tabelle 8.
 $M = 0,351$ $M' = 1,530$

| $\log C$ | $M d$ | $M' d'$ | $\log K$ | K |
|----------|-------|---------|-----------|-------|
| 0,667 | 0,345 | 1,572 | 0,485 - 1 | 0,305 |
| 0,661 | 0,338 | 1,524 | 0,475 - 1 | 0,299 |
| 0,701 | 0,326 | 1,518 | 0,509 - 1 | 0,323 |
| 0,782 | 0,306 | 1,512 | 0,576 - 1 | 0,377 |
| 0,910 | 0,267 | 1,505 | 0,672 - 1 | 0,470 |
| 0,985 | 0,236 | 1,498 | 0,723 - 1 | 0,528 |
| 1,019 | 0,218 | 1,496 | 0,741 - 1 | 0,551 |
| 1,047 | 0,202 | 1,493 | 0,756 - 1 | 0,570 |
| 1,085 | 0,157 | 1,483 | 0,759 - 1 | 0,574 |
| 0,965 | 0,089 | 1,436 | 0,618 - 1 | 0,415 |
| 0,804 | 0,057 | 1,370 | 0,491 - 1 | 0,310 |
| 0,644 | 0,040 | 1,267 | 0,417 - 1 | 0,261 |

Wie man sieht, ist K etwas besser konstant als C . C müßte dann konstant sein, wenn der ideale Verteilungssatz Gültigkeit hätte. Der VAN LAAR'sche Verteilungssatz entspricht also den Resultaten der Untersuchung etwas besser als der ideale Verteilungssatz.

Ein klares Bild der Verhältnisse gibt Fig. 12. Die in der Gleichung

$$\log \frac{x}{y} + \underbrace{\frac{L}{1+r} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r x)^2}}_{\log C} - \underbrace{\frac{L'}{1+r'} \cdot \frac{(1-y)^2}{(1+r' y)^2}}_{M' \cdot d'} = \log K$$

vorkommenden Summanden $\log C$, $M \cdot d$ und $M' \cdot d'$ sind einzeln dargestellt in ihrer Abhängigkeit vom zunehmenden Silbergehalt der Gesamt einwage der Versuche. Wenn das Gesetz für die Versuche

vollkommen gültig wäre, müßte $\log K$ eine gerade Linie parallel der Abszissenachse darstellen, d. h. die Kurven $M d$ und $M' d'$ müßten so verlaufen, daß sie die Krümmung der rein experimentell gefundenen Kurve $\log C$ gerade ausgleichen.

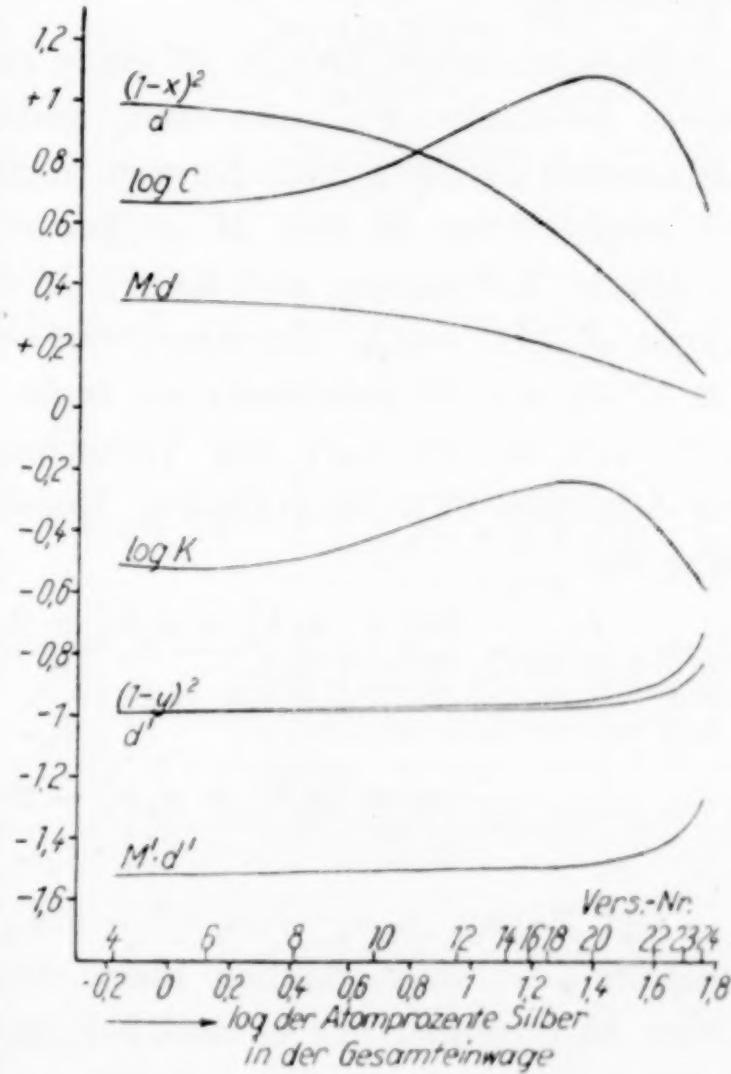


Fig. 12.

Wie man sieht, sind die Krümmungen der Kurven für $M d$ und $M' d'$ so, daß sie durchaus den Krümmungen der Kurve für $\log C$ entgegengesetzt sind. Aber der Ausgleich ist offensichtlich nicht quantitativ. Vor allem müßte die Kurve für $M' d'$ stärker gekrümmmt sein, um den starken Abfall der $\log C$ -Kurve gegen Ende auszugleichen. Man kann nun untersuchen, welche Größen der Verteilungsgleichung hauptsächlich für die Krümmung der Kurven von $M d$ und $M' d'$ verantwortlich sind. Zu diesem Zwecke sind in Fig. 12 die Kurven für d und d' und die der Zähler von d und d' einzeln eingetragen.

Die Kurven für $(1 - x)^2$ und $(1 - y)^2$ sind experimentell festgelegt. Die Nenner $(1 + r x)^2$ und $(1 + r' y)^2$ haben einen nur sehr geringen Einfluß, denn die Kurven für $(1 - x)^2$ und d fallen praktisch zusammen und die für $(1 - y)^2$ und d' sind auch nicht sehr verschieden.

Dagegen haben M und M' einen großen Einfluß auf die Kurven. Da es konstante Faktoren sind, ändern sie natürlich die relative Krümmung der d - und d' -Kurven nicht, wohl aber die absolute, die mit wachsendem M und M' größer wird. Man sieht in Fig. 18 die verstärkte Krümmung der Kurve $M' d'$ ($M' = 1,53$) gegenüber der Kurve d' ($M' = 1$). Da aber, wie schon gesagt, die Krümmung von $M' d'$, wie sie gezeichnet ist, nicht ausreicht, würde ein größerer Wert von M' als 1,53 den Versuchen besser entsprechen. M' ist aus den VAN DER WAALS'schen Konstanten berechnet worden und zwar ist

$$\begin{aligned} M' &= \frac{L'}{1 + r'} = \frac{\log e}{R T} \cdot \frac{a_3 b_2^2 + a_2 b_3^2 - 2a_{32} b_2 b_3}{b_3^3 \cdot \frac{b_2}{b_3}} = \\ &= \frac{\log e}{R T} \cdot \frac{a_3 b_2^2 + a_2 b_3^2 - 2a_{32} b_3 b_2}{b_3^2 \cdot b_2}. \end{aligned}$$

Der Zähler $a_3 b_2^2 + a_2 b_3^2 - 2a_{32} b_3 b_2$, auf den es wesentlich ankommt, ist eine ziemlich kleine Differenz großer Zahlen, so daß kleine Änderungen der a - und b -Konstanten, wie sie sich bei einer genauen Bestimmung dieser Größen durchaus ergeben könnten, den Wert von M' erhöhen können. Die Annahme einer Überanziehung (S. 332), die einen größeren Wert von a_{32} ergeben würde, verkleinert jedenfalls M' , so daß die Übereinstimmung von Versuchen und Theorie schlechter würde. Deshalb wurde bei der Berechnung keine Überanziehung angenommen.

Es kommt allerdings so ein empirisches Moment in die Berechnungen, aber das ist so lange nicht zu vermeiden, als nicht sämtliche VAN DER WAALS'schen Konstanten der beteiligten Stoffe genau bekannt sind.

Der Wert von M ist aus den Versuchen entnommen, also auch empirisch. Er würde sich ändern, wenn M' geändert würde. Seine theoretische Bedeutung ist also so lange gering, so lange der Wert von M' nicht den gestellten Anforderungen entspricht. Deshalb kann vorläufig a_1 nicht aus M berechnet werden.

III. Anwendung des Verteilungssatzes auf die Versuche bei 1000°.

Für die Versuchsreihe bei 1000° ist

$$L' = \frac{879,6}{1273} = 0,691$$

und die Verteilungsgleichung lautet:

$$\begin{aligned} \log \frac{x}{y} + \frac{L}{1,018} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+0,018x)^2} \\ - \frac{0,691}{0,562} \cdot \frac{(1-y)^2}{(1-0,438y)^2} \\ M' \cdot d' \\ = \log K. \end{aligned}$$

Tabelle 9.

| Nr. | $\log C$ | x | $x - 1$ | $x(x - 1)$ | $x 810^0 + 1$ | $x 810^0 + 1 + (1 + 0,018x)^{-2}$ | p | $\bar{y} - 1$ | $\bar{y}(y - 1)$ | $0,438\bar{y}$ | $1 - 0,438\bar{y}$ | $(1 - 0,438\bar{y})^2$ |
|-----|----------|-------|---------|------------|---------------|-----------------------------------|--------|---------------|------------------|----------------|--------------------|------------------------|
| | | | | | | | | y | \bar{y} | $0,438\bar{y}$ | $1 - 0,438\bar{y}$ | $(1 - 0,438\bar{y})^2$ |
| 25 | 3,72 | 0,571 | 0,009 | 0,991 | 0,982 | 1,00016 | 1,0003 | 0,982 | 0,002 | 0,998 | 0,998 | 0,998 |
| 26 | 3,91 | 0,592 | 0,018 | 0,982 | 0,964 | 1,00032 | 1,0006 | 0,963 | 0,005 | 0,995 | 0,996 | 0,994 |
| 27 | 4,34 | 0,637 | 0,35 | 0,965 | 0,931 | 1,00063 | 1,0013 | 0,930 | 0,008 | 0,992 | 0,984 | 0,990 |
| 28 | 4,59 | 0,662 | 0,043 | 0,957 | 0,916 | 1,00077 | 1,0015 | 0,915 | 0,009 | 0,991 | 0,982 | 0,992 |
| 29 | 5,41 | 0,733 | 0,064 | 0,936 | 0,876 | 1,00115 | 1,0023 | 0,874 | 0,012 | 0,988 | 0,976 | 0,995 |
| 30 | 6,21 | 0,793 | 0,085 | 0,915 | 0,837 | 1,00153 | 1,0031 | 0,834 | 0,014 | 0,986 | 0,972 | 0,986 |
| 31 | 7,73 | 0,888 | 0,123 | 0,877 | 0,769 | 1,00222 | 1,0044 | 0,765 | 0,016 | 0,984 | 0,968 | 0,982 |
| 32 | 8,69 | 0,939 | 0,159 | 0,841 | 0,707 | 1,00286 | 1,0057 | 0,702 | 0,018 | 0,982 | 0,964 | 0,980 |
| 33 | 9,27 | 0,967 | 0,218 | 0,782 | 0,612 | 1,00392 | 1,0078 | 0,607 | 0,024 | 0,976 | 0,953 | 0,984 |
| 34 | 8,49 | 0,929 | 0,318 | 0,682 | 0,465 | 1,00572 | 1,0115 | 0,459 | 0,037 | 0,963 | 0,927 | 0,916 |
| 35 | 7,36 | 0,867 | 0,409 | 0,591 | 0,349 | 1,00736 | 1,0148 | 0,344 | 0,056 | 0,944 | 0,891 | 0,925 |
| 36 | 5,86 | 0,768 | 0,482 | 0,518 | 0,268 | 1,00867 | 1,0174 | 0,264 | 0,082 | 0,918 | 0,843 | 0,936 |
| 37 | 4,09 | 0,612 | 0,571 | 0,429 | 0,184 | 1,01030 | 1,0207 | 0,180 | 0,140 | 0,860 | 0,740 | 0,882 |

Es sind wieder die bekannten Abkürzungen eingeführt. In Tabelle 9 (S. 337) sind für die Versuchspunkte der 1000°-Reihe bis Nr. 37 $\log C$, d und d' berechnet.

Der Wert von L wird aus allen Versuchen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Man erhält so:

$$M = 0,349,$$

$$L = M \cdot 1,018 = 0,355.$$

Die folgende Tabelle 10 zeigt dann die Berechnung der Konstanten K mit diesem, den Versuchen entnommenen L -Wert.

Tabelle 10.

$M = 0,349$ $M' = 1,230$.

| $\log C$ | $M d$ | $M' d'$ | $\log K$ | K |
|----------|-------|---------|-----------|-------|
| 0,571 | 0,343 | 1,227 | 0,687 - 1 | 0,486 |
| 0,592 | 0,336 | 1,222 | 0,706 - 1 | 0,508 |
| 0,637 | 0,325 | 1,218 | 0,744 - 1 | 0,555 |
| 0,662 | 0,319 | 1,218 | 0,763 - 1 | 0,579 |
| 0,733 | 0,305 | 1,212 | 0,826 - 1 | 0,670 |
| 0,793 | 0,291 | 1,210 | 0,874 - 1 | 0,748 |
| 0,888 | 0,267 | 1,208 | 0,947 - 1 | 0,885 |
| 0,939 | 0,245 | 1,205 | 0,979 - 1 | 0,953 |
| 0,967 | 0,212 | 1,198 | 0,981 - 1 | 0,957 |
| 0,929 | 0,160 | 1,178 | 0,911 - 1 | 0,815 |
| 0,867 | 0,120 | 1,152 | 0,835 - 1 | 0,684 |
| 0,768 | 0,092 | 1,116 | 0,744 - 1 | 0,555 |
| 0,612 | 0,063 | 1,032 | 0,643 - 1 | 0,440 |

Die Tabelle zeigt, daß auch den bei 1000° gemachten Versuchen der VAN LAAR'sche Verteilungssatz ein wenig besser gerecht wird als der ideale. Der Verlauf aller Kurven ist im übrigen dem der 750°-Kurven ähnlich und es gelten dieselben Betrachtungen, wie sie dort angestellt wurden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein System von 3 Metallen gesucht, von denen zwei gegenseitig praktisch unmischbar sind, während das dritte sich in den beiden anderen bis zu hohen Konzentrationen auflöst, ohne daß deren gegenseitige Löslichkeit durch diesen Zusatz wesentlich gesteigert wird. Mischungen von Aluminium, Silber und Blei entsprachen diesen Anforderungen weitgehend.

2. Durch Analyse der in geschlossenen Röhrchen geschüttelten Metallmischungen wurde die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen beiden Phasen, in die solche Mischungen zer-

fallen, ermittelt. Das gewählte System wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen, 750° und 1000° , in einem großen Konzentrationsintervall untersucht.

3. Für die Versuchsreihe bei 1000° wurde aus diesen Gleichgewichtszusammensetzungen die Entmischungskurve im ternären Diagramm konstruiert.

4. Es wurde festgestellt, daß der VAN LAAR'sche Verteilungssatz den Ergebnissen der Untersuchung nicht quantitativ gerecht wird und gezeigt, daß die Ursache dafür in dem Fehlen genauer Werte der VAN DER WAALS'schen Konstanten der beteiligten Stoffe liegen kann. Immerhin entsprach der VAN LAAR'sche Verteilungssatz den Ergebnissen etwas besser als der ideale.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1929.

Physikalisch-chemische Messungen an azeotropischen Gemischen.

Von W. HERZ und MIRIAM LEVI (London).

Eigenschaften flüssiger Gemische sind in zahlreichen Fällen untersucht und mit denen der Komponenten verglichen worden. Doch liegen — soweit wir die Literatur kennen — bisher noch keine systematischen Versuche über das physikalisch-chemische Verhalten azeotropischer Gemenge d. h. von Flüssigkeitsgemischen von konstantem Siedepunkte vor. Wir wollen daher im nachfolgenden einige Angaben über solche Gemische machen. Durch umfassende Untersuchungen, die besonders im Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas veröffentlicht wurden, hat LECAT in den letzten Jahren das Interesse erneut auf die Erscheinung der Azeotropie gelenkt, und die von uns studierten Flüssigkeitspaare sind Beispiele, die LECAT mitgeteilt hat.

Methylalkohol-Äthylacetat.

Nach LECAT¹⁾ bildet sich aus 56 Gewichts-% Äthylacetat und 44 Gewichts-% Methylalkohol ein bei 62,25° C konstant siedendes Gemisch. Wir bereiteten dasselbe aus Methylalkohol, den wir mittels Calciumoxyd und Calcium getrocknet und gereinigt hatten, und aus getrocknetem Äthylacetat und stellten in Bestätigung der LECAT-schen Angabe fest, daß das Gemisch den erwähnten konstanten Siedepunkt besitzt.

Die Dichten (d) wurden im OSTWALD-SPRENGEL'schen Pyknometer bestimmt und sind auf Wasser von 4° bezogen,

| | d des Gemisches | Ber. n. der MENDELE- JEFF'schen Gleichung | d des Methyl- alkohols | d des Äthyl- acetats | d d. Gemisches nach d. Kom- ponenten |
|-----|-------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|---|
| 20° | 0,8515 | 0,8515 | 0,7915 | 0,9005 | 0,8526 |
| 30° | 0,8409 | 0,8406 | 0,7825 | 0,8884 | 0,8418 |
| 40° | 0,8299 | 0,8298 | 0,7740 | 0,8762 | 0,8313 |
| 50° | 0,8189 | 0,8189 | 0,7650 | 0,8635 | 0,8202 |

¹⁾ LECAT, Rec. Trav. Pays-Bas 45 (1926), 620.

Die Dichten des Gemisches lassen sich nach der bekannten Formel von MENDELEJEFF gut wiedergeben: $d = d_0 (1 - K t)$, wobei d_0 0,8732 und K 0,001244 betragen. — Wie die letzte Kolumne unserer Tabelle lehrt, sind die aus der Mischungsregel nach den Dichten der Komponenten berechneten d -Werte um 0,1—0,2% größer als die gefundenen Zahlen. Danach würde bei der Mischung eine ganz geringe Ausdehnung eingetreten sein; doch sind die Differenzen so gering, daß bei der Zusammensetzungsaangabe nach ganzen Prozenten die Realität dieser Unterschiede wohl als fraglich anzusehen ist.

Die Viskositäten des Gemisches und der Einzelbestandteile wurden von uns im OSTWALD'schen Viskosimeter ermittelt.

| | Innere Reibung von | | | Ber. n. der Mischungsregel |
|-----|--------------------|-------------|----------|-------------------------------|
| | Methylalkohol | Äthylacetat | Gemisch | |
| 20° | 0,005866 | 0,004538 | 0,004875 | 0,005122 |
| 30° | 0,005120 | 0,004035 | 0,004413 | 0,004513 |
| 40° | 0,004521 | 0,003614 | 0,003863 | 0,004013 |
| 50° | 0,004007 | 0,003371 | 0,003447 | 0,003651 |

Die Viskositäten des Gemisches sind um 2—6% geringer als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

Die Oberflächenspannungen der Bestandteile und des Gemisches gelangten nach der Steighöhenmethode zur Messung.

| | Oberflächenspannungen in Dyn/cm von | | | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|-------------------------------------|-------------|---------|---------------------------------|
| | Methylalkohol | Äthylacetat | Gemisch | |
| 20° | 22,70 | 24,09 | 22,86 | 23,48 |
| 30° | 21,86 | 22,92 | 22,10 | 22,45 |
| 40° | 20,94 | 21,68 | 21,09 | 21,35 |
| 50° | 19,97 | 20,30 | 20,08 | 20,16 |

Die gefundenen Werte sind mit der Temperatur fallend um 2,7—0,4% geringer als die nach der Mischungsregel berechneten.

Die spezifische Wärme des Gemisches bei Zimmertemperatur wurde mit Hilfe einer Calorifere zu 0,604 bestimmt. Da bei der gleichen Temperatur nach den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL für Methylalkohol der Wert 0,600 und für Äthylacetat 0,478 angeführt wird, so würde für das Gemisch die spez. Wärme gleich 0,532 folgen; die von uns gefundene Zahl ist um 11,5% größer.

Schließlich haben wir noch im BERTHELOT'schen Calorimeter die Verdampfungswärme des Gemisches beim Siedepunkt festgestellt.

Wir fanden pro Gramm Gemisch 153,3 cal. Nach den sehr exakten Untersuchungen von YOUNG¹⁾ ist bei 62,25° die Verdampfungswärme des Methylalkohols 268,31 cal und die des Äthylacetats 87,92 cal. Für unser Gemisch folgt daraus nach der Mischungsregel 167,29 cal, also 9,15% mehr, als wir experimentell erhalten haben.

Man kann die Verdampfungswärme benutzen, um den Binnendruck B zu berechnen, der nach STEFAN²⁾

$$\frac{L}{2v} = B$$

beträgt, wobei L die Verdampfungswärme pro Gramm und v das spez. Volum bedeuten. Um das spez. Volum beim Siedepunkte des Gemisches 62,25° zu erhalten, haben wir nach der oben angeführten MENDELEJEFF'schen Gleichung die Dichte bei dieser Temperatur zu 0,8056 berechnet. Da wir die Verdampfungswärme in Calorien angegeben haben und v sich auf die Gewichtseinheit bezieht, müssen wir, um den Binnendruck in Atmosphären zu erhalten, mit einigen Zahlenfaktoren zur Umrechnung multiplizieren; es wird:

$$B = \frac{L \cdot 42700}{2 \cdot 1033 \cdot v} = 2552 \text{ Atm.}$$

Der Binnendruck des Methylalkohols und des Äthylacetats folgt aus den angeführten Verdampfungswärmern und den Dichten bei 62,25° (0,7534 und 0,8347) zu 4178 und 1517 Atm, und der nach der Mischungsregel für unser Gemisch berechnete Wert wird danach 2688 Atm, also etwa 5,5% zu hoch. Der Binnendruck ist nach VAN DER WAALS ein Maß der Anziehung der Moleküle, und es läßt sich aus der Erniedrigung des Binnendruckes für das Gemisch gegenüber den Werten seiner Bestandteile schließen, daß die Anziehung zwischen den ungleichartigen Molekülen des Gemenges geringer ist als die entsprechende Summe der Anziehungen zwischen den gleichartigen Molekülen der Komponenten.

Methylalkohol-Äthylenchlorid.

Das Äthylenchlorid wurde von uns mit Calciumchlorid getrocknet und durch Destillation rektifiziert.

Nach LECAT besitzt ein Gemisch von 32 Gewichts-% Methylalkohol und 68 Gewichts-% Äthylenchlorid einen konstanten Siedepunkt von 60,95° C.

¹⁾ YOUNG, Dubl. Proc. [N. S.] **12** (1910), 374.

²⁾ STEFAN, Wied. Ann. **21** (1886), 655.

| | <i>d</i> von Äthylen- chlorid | Dichtebestimmungen | | | Ber. n. der Mischungs- regel |
|-----|-------------------------------------|--|---------------------------|--|------------------------------------|
| | | Ber. n. der MENDELE- JEFF'schen Gleichung | <i>d</i> des Gemisches | Ber. n. der MENDELE- JEFF'schen Gleichung | |
| 20° | 1,2548 | 1,2548 | 1,0286 | 1,0286 | 1,1066 |
| 30° | 1,2396 | 1,2399 | 1,0167 | 1,0166 | 1,0933 |
| 40° | 1,2249 | 1,2250 | 1,0047 | 1,0044 | 1,0806 |
| 50° | 1,2102 | 1,2102 | 0,9923 | 0,9923 | 1,0677 |

Die MENDELEJEFF'sche Gleichung lautet für Äthylenchlorid $d = 1,2845 (1 - 0,0011573 t)$ und für das Gemisch $d = 1,0529 (1 - 0,0011508 t)$.

Die nach der Mischungsregel erhaltenen *d*-Werte sind etwa 7,5% höher als die gefundenen Zahlen; bei der Mischung hat also eine Ausdehnung stattgefunden.

| | Innere Reibung von Äthylenchlorid | Gemisch | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|--------------------------------------|----------|---------------------------------|
| 20° | 0,008320 | 0,006849 | 0,007535 |
| 30° | 0,007234 | 0,005898 | 0,006557 |
| 40° | 0,006454 | 0,005140 | 0,005836 |
| 50° | 0,005803 | 0,004585 | 0,005228 |

(Die innere Reibung des Methylalkohols siehe vorher.)

Die inneren Reibungen des Gemisches liegen um 10—14% niedriger als es nach der Mischungsregel der Fall sein sollte, was mit der Tatsache einer Dilatation bei der Mengung in gutem Einklang ist.

| | Oberflächenspannungen (Dyn/cm) Äthylenchlorid | Gemisch | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|--|---------|---------------------------------|
| 20° | 31,92 | 27,17 | 28,97 |
| 30° | 30,61 | 26,12 | 27,81 |
| 40° | 28,88 | 24,93 | 26,34 |
| 50° | 27,42 | 23,26 | 25,07 |

(Die Werte für Methylalkohol siehe vorher.)

Die Oberflächenspannungen fallen um etwa 6—7% geringer aus, als es nach den Eigenschaften der Komponenten anzunehmen wäre.

Die spezifische Wärme der Mischung wurde von uns bei Zimmertemperatur zu 0,518 festgestellt. Da nach den Angaben in den Physikalisch-chemischen Tabellen die spez. Wärme des Äthylen-

chlorids 0,305 und die des Methylalkohols 0,600 betragen, so berechnet man für das Gemisch nach der Mischungsregel 0,499; der gefundene Wert ist rund 4% größer.

Die Verdampfungswärme des Gemisches beim Siedepunkte beläuft sich nach unseren Versuchen auf 143,4 cal. Ein Vergleich mit den Verdampfungswärmern der Gemischbestandteile stößt insofern auf Schwierigkeiten, als für 60,95° nur der Wert für Methylalkohol zu 268,92 cal nach den YOUNG'schen Bestimmungen bekannt ist; eine entsprechende Angabe für das Äthylenchlorid fehlt jedoch. Man kann sich nur in der Weise zu helfen suchen, daß man aus den bekannten Dampfdrucken des Äthylenchlorids (vgl. die Physikalisch-chemischen Tabellen) nach der Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON auf die Verdampfungswärme schließt. Die Dampfdrucke des Äthylenchlorids sind bis 50° gemessen worden, und wie uns eine Durchrechnung lehrte, lassen sich diese Werte sehr gut durch die Gleichung

$$\log p = 8,124 - \frac{1860,6}{T}$$

(*p*-Druck in Millimetern, *T* absolute Temperatur) wiedergeben. Extrapoliert man auf 59° C, so findet man *p* = 333,4 mm, und bei 62° würde *p* 374,1 mm betragen. Daraus folgt die Verdampfungswärme des Äthylenchlorids zu 85,7 cal etwa bei der Siedetemperatur 60,95° des Gemisches. Nimmt man diesen Wert der Verdampfungswärme als brauchbar an, so liefert die Mischungsregel für unser Gemisch die Verdampfungswärme 144,3, d. h. ein Geringes mehr als die von uns experimentell festgestellte Zahl.

Schließlich haben wir auch hier noch die Binnendrucke berechnet. Nach der MENDELEJEFF'schen Formel ist die Dichte des Äthylenchlorids bei 60,95° 1,1938 und die des Gemisches 0,9791. Die dazugehörige Dichte des Methylalkohols entnahmen wir mit 0,7545 den Physikalisch-chemischen Tabellen. Der Binnendruck des Gemisches folgt nach diesen Daten aus der oben mitgeteilten Formel zu 2903 Atm., der des Methylalkohols zu 4194 und der des Äthylenchlorids zu 2115 Atm. Die Mischungsregel liefert für unser Gemisch 2780 Atm. Im Gegensatz zu dem ersten azeotropischen Gemisch würde also hier der gefundene Binnendruck um etwa 4% höher als der berechnete sein — vorausgesetzt, daß unsere Ermittlung der Verdampfungswärme des Äthylenchlorids genau genug ist, um diesen Schluß zu rechtfertigen.

Äthylalkohol-Äthylenchlorid.

Der Äthylalkohol wurde in der gleichen Weise gereinigt, wie wir es beim Methylalkohol anfänglich mitgeteilt haben.

Nach LECAT siedet ein Gemisch von 37 Gewichts-% Äthylalkohol und 63 Gewichts-% Äthylenchlorid konstant bei 70,5° C.

| | Dichtebestimmungen | | Ber. nach der MENDELEJEFF-schen Gleichung | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|--------------------|---------|---|------------------------------|
| | Äthylalkohol | Gemisch | | |
| 20° | 0,7894 | 1,0372 | 1,0372 | 1,0826 |
| 30° | 0,7810 | 1,0247 | 1,0246 | 1,0699 |
| 40° | 0,7722 | 1,0121 | 1,0120 | 1,0574 |
| 50° | 0,7633 | 0,9993 | 0,9993 | 1,0448 |

(Dichten des Äthylenchlorids vgl. vorher.)

Die nach der Mischungsregel berechneten Werte sind um etwa 4,5% zu hoch. Nach der MENDELEJEFF'schen Gleichung für das Gemisch $d = 1,0625 (1 - 0,001189 t)$ lassen sich die Dichten sehr gut in Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen festlegen.

| | Innere Reibungen | | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|------------------|----------|------------------------------|
| | Äthylalkohol | Gemisch | |
| 20° | 0,012312 | 0,008640 | 0,009797 |
| 30° | 0,010202 | 0,007253 | 0,008332 |
| 40° | 0,008466 | 0,006300 | 0,007198 |
| 50° | 0,007032 | 0,005433 | 0,006258 |

(Äthylenchlorid s. vorher.)

Die berechneten Werte liegen rund 15% höher als die gefundenen.

| | Oberflächenspannungen Dyn/cm | | Ber. nach der Mischungsregel |
|-----|------------------------------|---------|------------------------------|
| | Äthylalkohol | Gemisch | |
| 20° | 22,53 | 27,11 | 28,45 |
| 30° | 21,24 | 26,10 | 27,14 |
| 40° | 20,71 | 24,83 | 25,85 |
| 50° | 19,80 | 23,60 | 24,64 |

(Äthylenchlorid s. vorher.)

Nach der Mischungsregel sind die Oberflächenspannungen etwa 4% zu groß.

Die spez. Wärme des Gemisches bei Zimmertemperatur fanden wir zu 0,500. Nach den spez. Wärmen für Äthylenchlorid (0,305) und Äthylalkohol (0,593) aus den Physikalisch-chemischen Tabellen führt die Mischungsregel zu 0,411, d. h. der gefundene Wert liegt etwa 18% über dem berechneten.

Die Verdampfungswärme des Gemisches beläuft sich auf 116,3 cal, woraus der Binnendruck 2340 Atm. folgt, wenn man die nach der MENDELEJEFF'schen Gleichung für 70,5° berechnete Dichte zu 0,9734 ansetzt. — Einen Vergleich mit den entsprechenden Größen der Komponenten haben wir nicht durchgeführt, da für die Ermittlung der Verdampfungswärme des Äthylenchlorids bei 70,5° nach dem vorher geschilderten Verfahren eine uns nicht mehr erlaubt erscheinende Extrapolation bei der Feststellung der Dampfdrucke nötig wäre.

In den drei untersuchten azeotropischen Gemischen, deren Siedepunkte unter denen der Komponenten liegen, sind die Dichten, Viskositäten, Oberflächenspannungen und Verdampfungswärmen (letztere mit Vorbehalt) niedriger, als sie aus den Eigenschaften der Komponenten nach der Mischungsregel zu errechnen sind, während es bei den spezifischen Wärmen umgekehrt ist.

Der Apparat zur Bestimmung der Verdampfungswärme war uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Instituts der Universität, den 29. Juli 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1929.

Über die Beziehungen verschiedener Hydrate eines Salzes zueinander.

Von WILHELM BRÜLL.

Mit 3 Figuren im Text.

Zur Aufsuchung von Salzhydraten bedient man sich schon seit langer Zeit¹⁾ außer rein präparativen Versuchen der Abbaumethoden. Die Befunde verschiedener Bearbeiter desselben Salzes sind dabei oft recht verschieden. Die Gedankengänge ALFRED WERNER's haben später manchen neuen Gesichtspunkt für die Beurteilung der Verbindungen gegeben, so daß ein neuerliches Interesse erklärlich wird, wie es sich z. B. in den Arbeiten von F. KRAUSS und Mitarbeitern²⁾ über den Gegenstand kundtut. Im folgenden mögen einige grundsätzliche Erwägungen mitgeteilt sein über die Leistungsfähigkeit der Abbaumethoden überhaupt, deren Berücksichtigung wohl manche der bestehenden Unstimmigkeiten erklären läßt.

Zwei verschiedene Hydrate eines Salzes können vom Standpunkt der Phasenregel aus in verschiedenen Beziehungen zueinander stehen. Sie können ein zweiphasiges Gemisch bilden, sie können eine einphasische Mischung bilden (Mischkristalle!), und sie können letztlich als kryptoheterogenes System auftreten. Im letzten Falle sind Dampfdruck und Wärmepotential abhängig von der Teilchengröße, die Gemische fallen nicht unter die Phasenregel. Bilden die Hydrate Mischkristalle, so hat das System Kristall-Dampf zwei Freiheitsgrade; dieselbe Kristallart hat bei gleichbleibender Temperatur verschiedene Wasserdampfdrucke bei verschiedener Zusammensetzung oder sie hat bei konstantem Druck wechselnde Zusammensetzung mit wechselnder Temperatur. Bilden die Hydrate ein zweiphasiges Gemisch, so hat das System nur einen Freiheitsgrad, d. h. bei gegebenem Druck ist es nur in einem Temperaturpunkt stabil, zu einer gegebenen Temperatur würde ein bestimmter Druck gehören.

¹⁾ Vgl. z. B. die Arbeiten von MÜLLER-ERZBACH 1878—1897 und LESCOEUR 1881—1897.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **140** (1924), 61; **166** (1927), 170; **179** (1929), 413; **181** (1929), 42.

Diese Beziehungen sind die Unterlage für die Auswertung der in großer Zahl ausgeführten Abbauversuche zur Auffindung von Hydraten. Die Methode ist dadurch charakterisiert, daß man ausgehend von dem höchsten zugänglichen Hydrat dem Salz durch Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck oder durch Veränderung des Druckes bei konstanter Temperatur Wasser entzieht. Man trägt dann die gefundenen Temperatur- oder Druckwerte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung graphisch auf. Aus dem Kurvenbild kann man nach dem Gesagten ohne weiteres entnehmen, welche Hydrate vorliegen, und ob sie ein ein- oder zweiphasiges Gemisch bilden. Einphasige Gemische scheinen bei höheren Temperaturen und entsprechend niederen Hydraten zu überwiegen, zweiphasige Gemenge pflegen die Hydrate anorganischer Elektrolyte bei niederen Temperaturen zu bilden.

Wenngleich an der Existenz der nach dieser Methode gefundenen Salzhydrate nicht zu zweifeln ist, so ist es doch eine ganz andere Frage, ob man durch isothermen oder isobaren Abbau sämtliche existierenden Hydrate fassen muß.

Bildet ein Salz außer Anhydrid mehrere stabile Hydrate I, II und III mit steigenden Wassergehalten N_1 , N_2 und N_3 , so muß offenbar bei Zusatz von weniger als N_1 Mol Wasser auf 1 Mol Salz sich das Gleichgewicht Anhydrid + Hydrat I ausbilden. Bei Zusatz einer Wassermenge zwischen N_1 und N_2 muß das Gleichgewicht Hydrat I + Hydrat II das stabilste sein usw. Dabei verlangt das Prinzip vom kleinsten Zwang, daß die Tension der Gleichgewichtssysteme mit steigendem Wassergehalt zunimmt.

Auf das Gleichgewicht zwei Salzhydrate und Dampf läßt sich ohne weiteres sinngemäß die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON anwenden, wie die Betrachtung eines entsprechenden CARNOT'schen Kreisprozesses lehrt:

$$\text{I. } \frac{dP}{dT} = \frac{Q \cdot P}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \text{II. } \ln P = -\frac{Q}{RT} + \text{Const.}$$

Es ergibt sich daraus, daß bei gleicher Temperatur die Neigung der Dampfdruckkurve jedes Hydrates bestimmt ist durch das Produkt $Q \cdot P$. Dabei ist Q die Bindungswärme für je 1 Mol Wasser, die man bei der Bildung aus dem nächstniederen Hydrat beobachtet. Von den wenigen verlässlichen Zahlen der Literatur mögen einige folgen:

| | <i>Q</i> Cal | <i>P</i> mm Hg | <i>Q · P</i> |
|---------------------------------------|--------------|----------------|--------------|
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12$ aq | 12,7 | 19,1 | 2426 |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7$ " | 12,77 | 14,5 | 1852 |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2$ " | 13,53 | 8,9 | 1204 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7$ " | 14,21 | 11,5 | 1633 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 6$ " | 12,73 | 9,8 | 1247 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 4$ " | 13,50 | 4,9 | 662 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 1$ " | 17,49 | 1,0 | 1749 |

Die Zahlen sind berechnet nach Daten aus den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von LANDOLT - BÖRNSTEIN - ROTH - SCHEEL, 5. Aufl. Für die Verdampfungswärme des Wassers wurde der Wert 584 cal eingesetzt.

Trägt man den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch auf, so erhält man gemäß der oben gegebenen Formel Kurven, über deren Verlauf man außer dem gemessenen Intervall sich schlecht orientieren kann. Es ist daher für solche Zwecke empfehlenswert, $\log P$ in Abhängigkeit von $1/T$ aufzutragen. Die Differenz der Molekularwärmnen des Wassers im Kristall und als Dampf ist gering, etwa 2,6 cal sind zu erwarten. Bei den hohen Bildungswärmen der Hydrate ist demgemäß erst nach etwa 50° eine Richtungsänderung der resultierenden Geraden um 1% anzunehmen. Die Richtung der Geraden ist durch den Quotienten $\frac{Q}{2,3 R} \left(2,3 = \frac{\ln A}{\log A} \right)$ bestimmt. Schon daraus ergibt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit für ein Schneiden der Dampfdruckkurven. In solch einem Schnittpunkt wären drei Hydrate im Gleichgewicht mit Dampf, er wäre ein Punkt nonvarianten Gleichgewichtes.

Vom Standpunkt der Gittertheorie aus ist die Stabilität eines festen Salzhydrates einerseits bedingt durch die Affinität der Wasserbindung, andererseits aber durch den Einfluß des Molekularvolumens auf die Stabilität des betreffenden Gitters. Da auf beide Größen der Temperatureinfluß ganz verschieden sein kann, ist auch vom strukturtheoretischen Standpunkte aus zu erwarten, daß die Stabilitätsbeziehungen bei verschiedenen Temperaturen sich ändern bzw. umkehren können.

Für das Magnesiumsulfat ergäbe sich nach den oben verzeichneten Daten das schematische Kurvenbild der Fig. 1. Längs jeder Geraden ist das angezeichnete Hydrat mit dem nächstniederen im Gleichgewicht zu denken (z. B. bei T_1 !). Für die sicher noch existierenden Hydrate mit 5 und 2 Wasser sind leider keine verlässlichen Daten der Literatur zu entnehmen. Ob man im vorliegenden Falle die Zu-

ständige bei höheren Temperaturen alle realisieren kann, ist bei den hohen Tensionen wenig wahrscheinlich, es wird wohl

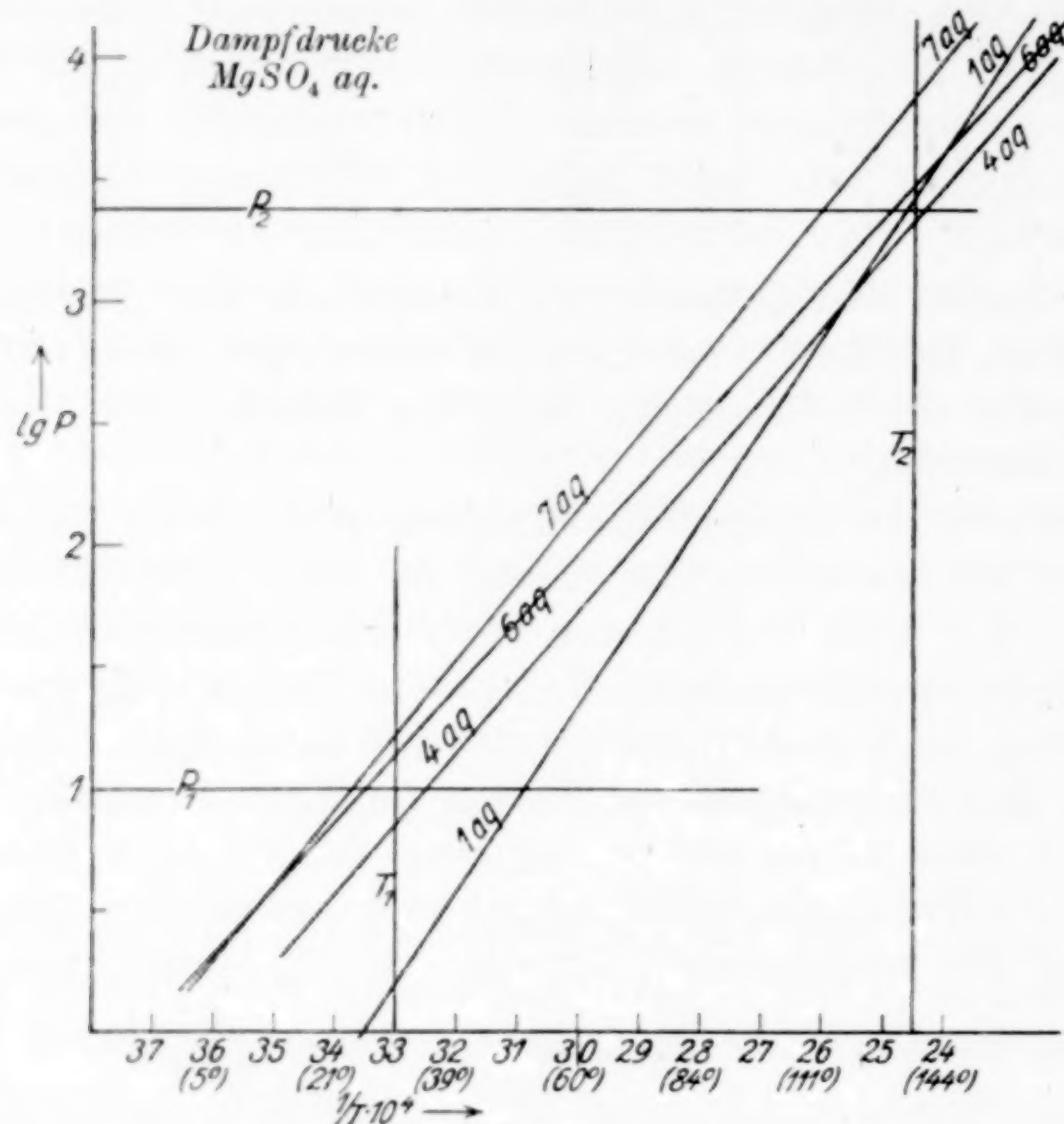


Fig. 1.

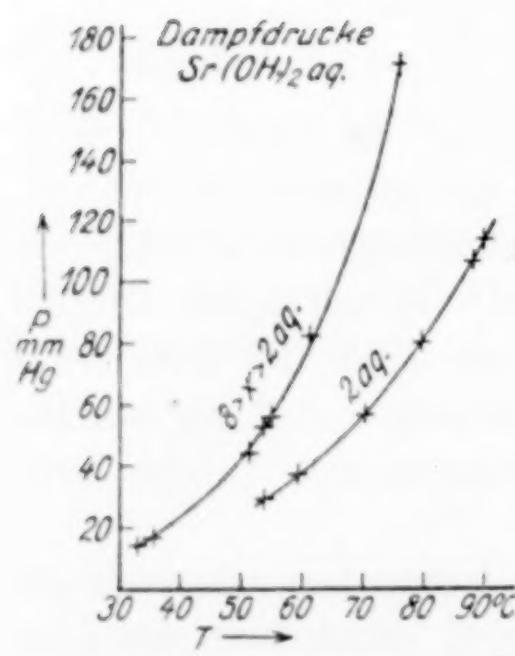


Fig. 2 a.

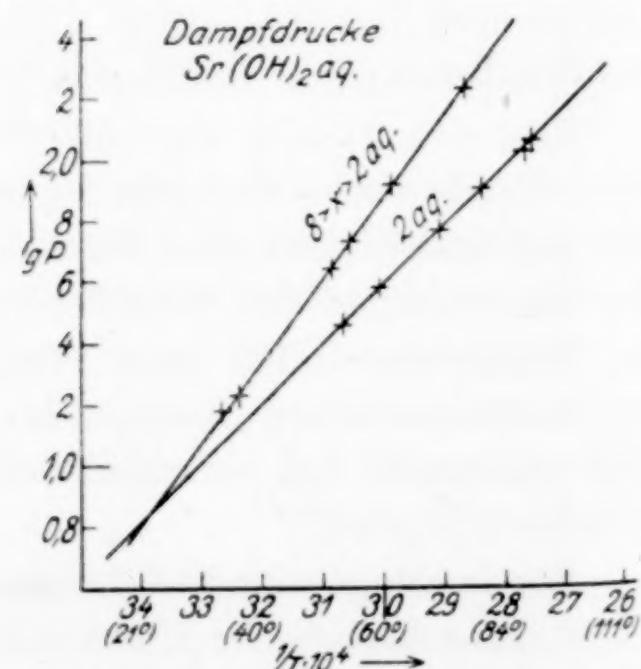


Fig. 2 b.

die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen mindestens die Geraden für die höchsten Hydrate schneiden.

Bei isobarer Entwässerung durchläuft das System die Zustände längs einer Parallelen zur T -Achse, bei isothermem Arbeiten bekommt man die Zustände auf einer Parallelen zur P -Achse. Beim Abbau bei T_1 oder P_1 wird man alle Hydrate der Reihe nach erhalten. Arbeitet man jedoch bei dem Druck P_2 , so ergibt sich aus der Zeichnung folgendes: Hat man unter dem Druck P_2 die Zersetzungstemperatur des Sulfats mit 6 Wasser erreicht, so kann sich entweder das Hydrat mit 1 Wasser bilden oder das mit 4 Wasser, letzteres ist stabil. Im ersten Falle kann sich nicht mehr das Hydrat mit 4 Wasser bilden, wenn die Tension des mit 1 Wasser den Wert P_2 erreicht hat, da das nötige Wasser ja inzwischen abgebaut ist. Es kann im instabilen Gleichgewicht Anhydridbildung eintreten, oder aber Disproportionierung in das stabilere System Hydrat mit 4 Wasser und Anhydrid; man erhält dann bei einem Bodenkörper der Zusammensetzung des Hydrats mit 1 Wasser die Zersetzungstemperatur des Hydrats mit 4 Wasser. Bildet sich beim Überschreiten der Zersetzungstemperatur des Hydrats mit 6 Wasser das mit 4 Wasser, so wird das Hydrat mit 1 Wasser nicht erhalten; doch bekommt man dafür die richtige Zersetzungstemperatur. Ganz analoge Verhältnisse ergeben sich beim isothermen Abbau bei T_2 , sowie bei allen Temperaturen oder Drucken jenseits eines Schnittpunktes der Dampfdruckgeraden von P_1 und T_1 aus gerechnet.

Gut studiert ist hinsichtlich der Dampfdruckkurven der Hydrate das Natriumsulfat. Bei 20° z. B. ist der Druck des Hydrats mit 7 Wasser 13,2 mm, der des mit 10 Wasser 12,5 mm. Die Geraden nach obiger Angabe liegen sehr nahe beieinander und ihr Neigungswinkel ist sehr gering, immerhin ergibt sich aus einer Zeichnung im entsprechenden Maßstab, daß bei etwa -20° und 0,6 mm Druck die Dampfdruckkurven sich schneiden werden. Gut darstellbar sind die Verhältnisse beim Strontiumhydroxyd; es bildet Hydrate mit 1, 2, 8 Wasser, sowie eins mit einem Wassergehalt zwischen 2 und 8 Mol, er ist leider nicht genau bestimmt. Die Dampfdruckkurven sind in Fig. 2a und 2b wiedergegeben.¹⁾ Die Vorteile der geradlinigen Darstellung sind deutlich ersichtlich. Der Schnittpunkt liegt nach der Zeichnung bei etwa 22° . Beim Abbauen unter 22° bzw. 7 mm sind hier Komplikationen im dargestellten Sinne zu erwarten. Auf ähnlicher Ursache wird es auch wohl beruhen, daß man beispielsweise nie durch Abbau oder Kristallisation die Hydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ oder $\text{ZnSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ bzw. $\text{FeSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ erhalten hat, obwohl

¹⁾ Vgl. J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. 62 (1908), 330.

von allen drei Salzen Mischkristalle mit 7 Wasser und 5 Wasser bekannt und studiert sind.¹⁾ Ohne den Befund der Mischkristallbildung würden nach dem vorliegenden Material kaum Beziehungen beispielsweise zwischen Zinksulfat und Kupfersulfat zu vermuten sein.

Daß analog den erwähnten Fällen auch isothermes Arbeiten zu Fehlschlüssen über die Zahl der existierenden Hydrate führen kann, zeigt z. B. auch das von ROOZEBOOM bearbeitete System Eisenchlorid-Wasser. Beim Abbau zwischen 32° und 37° würde das Hydrat mit 7 Wasser nicht erhalten werden.²⁾ Analoges gilt für das Hydrat $\text{NaOH} \cdot 2 \text{ aq}$ zwischen 10° und 15°.³⁾

Um keinen Irrtümern über die Zahl der existierenden Hydrate zu unterliegen, muß man mindestens also Isothermen oder Isobaren bei recht verschiedenen Drucken oder Temperaturen aufnehmen. Es bleibt immer noch die Möglichkeit, daß das Gebiet der Stabilität eines Hydrats nicht realisierbar ist. Daß die Dampfdruckkurven verschiedener Salzhydrate sich zweimal schneiden, ist recht unwahrscheinlich wegen der gleichmäßigen Änderung von Q , die durch die Additivität der Molekularwärmnen im festen Zustand bedingt ist. Die obigen Ausführungen lassen wohl viele der Unstimmigkeiten erklären, die sich über die Zahl der existierenden Hydrate so außerordentlich zahlreich in der Literatur finden.

¹⁾ W. STORTENBEKER, Z. phys. Chem. **17** (1895), 643; **22** (1897), 60.

²⁾ ROOZEBOOM, Z. phys. Chem. **10** (1892), 477.

³⁾ PICKERING, Journ. chem. Soc. **63** (1893), 890.

Göttingen, Allgemeines chemisches Laboratorium der Universität,
am 26. Juli 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1929.